

**Synthese und Reaktionen
von Cobalt-Olefin-Komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS CIBURA

aus Mülheim a. d. Ruhr

1985





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0016

**Synthese und Reaktionen
von Cobalt-Olefin-Komplexen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS CIBURA

aus Mülheim a. d. Ruhr

1985

Referent: Priv.-Doz. Dr. K. Jonas

Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Juni 1985

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Jonas im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a. d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. Günther Wilke, danke ich herzlichst für die freundliche Aufnahme am Institut und die mir jederzeit gewährte großzügige Unterstützung.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Klaus Jonas, meinem verehrten Doktorvater, danke ich für die Einführung in das Arbeitsgebiet, die wissenschaftliche Anleitung und die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit.

Den folgenden Herren und ihren Mitarbeitern danke ich für die von ihnen durchgeführten Messungen, Auswertungen und Hilfestellungen bei der Interpretation der Ergebnisse:

Dr. D. Henneberg (Massenspektroskopie), Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott (Kernresonanzspektroskopie), Dr. K. Seevogel (IR-Spektroskopie), Prof. Dr. C. Krüger (Röntgenstrukturanalytik) und Dr. G. Schomburg (Gaschromatographie).

Den Herren Th. Böckler, K. Herkel und U. Nienhaus danke ich für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der Experimente.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "ADJUST" (Autor Dr. E. Ziegler, Mülheim) auf einer VAX 11/780 - Anlage des Instituts erstellt.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke ich für ein Promotionsstipendium.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben, danke ich herzlich.

In Dankbarkeit
meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt(I) - ein vielseitig nutzbarer Ausgangsstoff in der Organocobalt-Chemie	4
2.1. Darstellung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (<u>1</u>)	4
2.2. Überblick über bekannte Reaktionen von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (<u>1</u>)	4
2.3. Neue Synthesen mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (<u>1</u>) als Ausgangsstoff	8
2.3.1. Darstellung zweikerniger CpCo -Komplexe mit Cobaltatomen der Oxidationsstufe II	8
2.3.2. Synthese von Cobalt(I)-Halbsandwichkomplexen mit acyclischen α,ω -Dienliganden und deren Isomerisierung in Cobaltkomplexe mit 1,3-Dienliganden	13
2.3.3. Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (<u>1</u>) mit Phosphanen	18
2.3.4. Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (<u>1</u>) mit Alkinen	19
3. Die REDUKTIVE ABLÖSUNG von Fünfringliganden als einfacher Zugang zu neuen Halbsandwich-Cobalt(I)-Olefin-Komplexen	27
3.1. Darstellung von Cobalt(I)-Ethen-Komplexen mit elektronen-drückenden Fünfringliganden	28
3.2. Darstellung von Indenylbis(ethen)cobalt(I)	31
3.3. Synthesen mit Indenylbis(ethen)cobalt(I) (<u>40</u>) als Ausgangsstoff	33
3.3.1. Umsetzungen von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (<u>40</u>) mit Olefinen	33
3.3.2. Reaktionen von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (<u>40</u>) mit Alkinen	35
4. Synthesen mit Alkalimetall-Olefin-Cobaltaten(-I)	39
4.1. Übersicht bekannter Reaktionen von $\text{M}_\text{A}[\text{Co}(\text{cod})_2]$	39
4.2. Reaktionen von Alkalimetallbis(cyclooctadien)cobalt(-I) mit Elektrophilen	41

4.2.1. exo-Angriff von Elektrophilen an komplexgebundenem 1,5-Cyclo-octadien

4.2.2. Olefin-Cobaltate(-I) als Cobalt-Nucleophile

4.3. Reaktionen von $(\eta^3\text{-Cyclooctenyl})\text{cobalt}(1,5\text{-cyclooctadien})$ und seinen Derivaten

4.3.1. Übertragungsreaktionen

4.3.2. Verdrängungsreaktionen

4.3.3. Reaktionen von $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2)$ (60) mit Pyridin und Methylpyridin

4.3.4. Katalytische Reaktionen mit $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2)$ (60) und anderen Cobaltkomplexen als Katalysatorvorstufen

5. Die Oxidative Kupplung - ein ausbaufähiges Syntheseprinzip?

6. Zusammenfassung

7. Experimenteller Teil

7.0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

7.0.2. Elementaranalysen

7.0.3. Spektroskopische Messungen

7.0.4. Sonstige physikalische Messungen

7.1. Synthesen mit 1 als Ausgangsstoff

7.1.1. Darstellung von Cyclopentadienylcobalt(II)-Komplexen

7.1.2. Umsetzungen von 1 mit Olefinen und Phosphanen

7.1.3. Umsetzungen von 1 mit Alkinen

7.2. Darstellung neuer Ethen-Komplexe von Cobalt(I)

7.3. Synthesen mit Indenylbis(ethen)cobalt

7.3.1. Umsetzungen von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Olefinen

7.3.2. Umsetzungen von Indenylbis(ethen)cobalt mit Alkinen

7.4. Synthesen mit $\text{M}_A[\text{Co}(\text{cod})_2]$

7.4.1. Reaktionen mit Elektrophilen unter Angriff eines C_8H_{12} -Liganden

7.4.2. Reaktion mit Elektrophil unter Angriff des Metallatoms	136
7.5. Synthesen mit $\text{}^3\text{-Cyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I)}$ und seinen Derivaten	138
7.5.1. Übertragungsreaktionen	138
7.5.2. Verdrängungsreaktionen	143
7.5.3. Sonstige Reaktionen	145
7.6. Kupplungsreaktionen mit $\text{M}_\text{A}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ als Ausgangsverbindung	155
Literaturverzeichnis	157

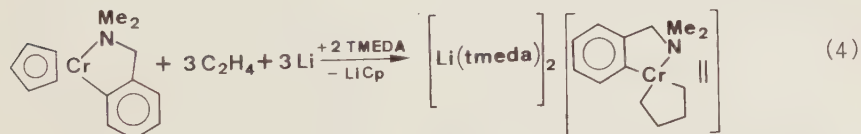
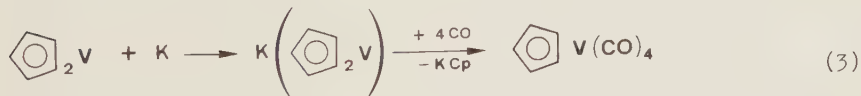
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Ber.	berechnet
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
Et	Ethyl
Gef.	gefunden
HV	Hochvakuum (10^{-3} bis 10^{-4} Torr)
Ind	Indenyl
IR	Infrarotspektroskopie
M _A	Alkalimetall
Me	Methyl
MS	Massenspektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
ÖV	Ölpumpenvakuum (10^{-1} bis 10^{-2} Torr)
R	Organylrest
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TON	Turnover Number

1. Einleitung

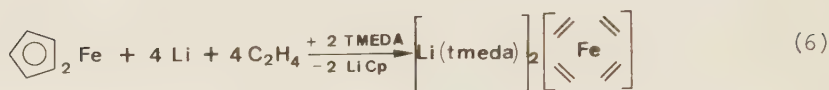
Die REDUKTIVE CP-ABLÖSUNG hat in den vergangenen Jahren den Zugang zu einer Vielzahl von Komplexen niedervalenter Übergangsmetalle eröffnet, die zum großen Teil hochreaktiv sind. Unter dieser Reaktion, die erstmals 1976 von K. JONAS beschrieben wurde¹⁾, versteht man die Entfernung von Cyclopentadienylliganden von einem Übergangsmetallatom unter der Einwirkung von Alkalimetall und Komplexbildnern wie Olefin, Phosphan oder Kohlenmonoxid^{2,3)}. Hierbei hat sich auch die Verwendung von Alkalimetallträgern wie Naphtalin oder Bipyridyl bewährt^{4,5)}.

Milde Reaktionsbedingungen, zumeist einfache Aufarbeitung, einheitliche Reaktionsverläufe sowie vielfältig weiterverwendbare Produkte in hohen Ausbeuten kennzeichnen diese Reaktion als eine leistungsfähige Synthesemethode.

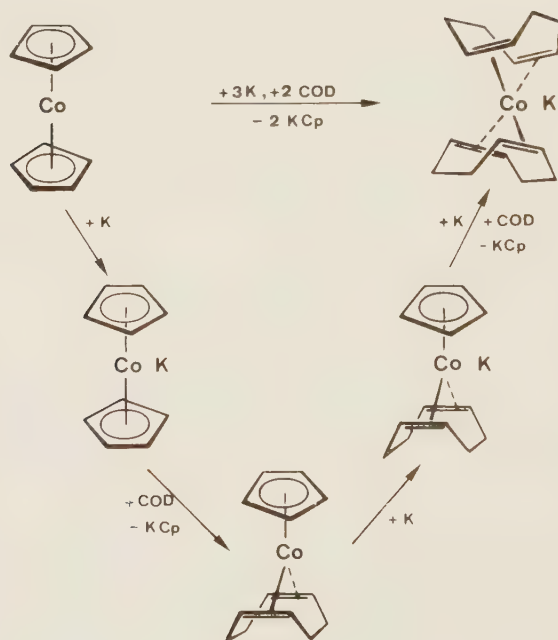


Insbesondere die Palette der Olefin-Komplexe von Cobalt und Eisen wurde durch dieses Synthesekonzept um einige neuartige Vertreter bereichert. So konnten beispielsweise erstmals Olefin-Komplexe von Cobalt der Oxidationsstufe -I und Eisen der Oxidationsstufe -II dar-

gestellt werden^{1,6,7)}.



Überdies gelang es am Beispiel des Cobalt, eine Reihe von Komplexen mit Cobaltatomen in unterschiedlichen Oxidationsstufen zu isolieren⁷⁾, durch die der stufenweise Abbau eines Metallocens mit Alkalimetall und Olefin in besonders schöner Weise dokumentiert wird (Schema 1).



Schema 1. Stufenweiser Abbau von Cobaltocen mit Kalium und 1,5-COD.

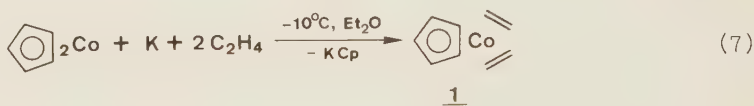
Setzt man zum Abbau des Cobaltocens anstelle von 1,5-Cyclooctadien Ethen ein, so entstehen mit dem Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt und den Alkalimetalltetrakis(ethen)cobaltaten(-I) die Stammverbindungen der Halbsandwichcobalt-Olefin-Komplexe bzw. der Olefin-Cobaltate(-I).

Ziel der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit war es, das Syntheseprinzip des reduktiven Metallocenabbaus auf Cobaltocen-Derivate zu übertragen und damit den Zugang zu weiteren Halbsandwich-Olefin-Komplexen dieses Übergangselements zu ermöglichen. Außerdem sollte an ausgewählten Beispielen die Chemie reaktiver Halbsandwich-Cobalt-Verbindungen weiterentwickelt werden. Schließlich war zu überprüfen, inwieweit sich die in Hinblick auf deren Reaktivität noch wenig untersuchten Olefin-Cobaltate(-I) als Ausgangsstoffe für Synthesen eignen.

2. Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt(I) - ein vielseitig nutzbarer Ausgangsstoff in der Organocobalt-Chemie

2.1. Synthese von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt wurde erstmals von JONAS und DEFENSE aus $\text{Li}(\text{Cp}_2\text{Co})$ und Ethen in Pentan hergestellt⁸⁾. Eine verbesserte Synthese, bei der Cobaltocen bei -10°C in Et_2O mit Kalium und Ethen umgesetzt wird, machte 1 dann auch in größerem Maßstab zugänglich^{7,9)}.



2.2. Überblick über bekannte Reaktionen von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Die bisher mit dem Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (1) durchgeführten Reaktionen lassen sich in vier Klassen unterteilen. Im folgenden sollen diese kurz vorgestellt werden.

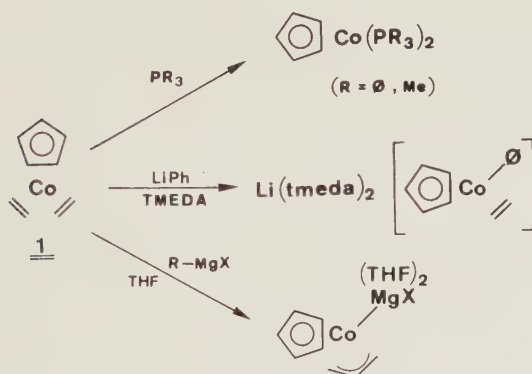
a) **Verdrängung eines oder beider Ethenliganden unter Erhalt der CpCo(I) -Einheit**

Schon bei den ersten Versuchen, $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als Edukt für Synthesen zu nutzen, galt das besondere Augenmerk den leicht verdrängbaren Ethenliganden. So konnte gezeigt werden, daß sich 1 mit Dienen wie Butadien, 1,3-Cyclohexadien, 1,5-Cyclooctadien und Norbornadien oder mit Cycloheptatrien bei 20°C in die entsprechenden Cyclopentadienylcobalt-Olefin-Komplexe überführen läßt⁹⁾. Alle diese Cobaltverbindungen zeichnen sich durch eine hohe thermische Stabilität aus. Es ist daher nicht verwunderlich, daß ihre Darstellung auch auf anderen Wegen

gelingt^{10,11)}.

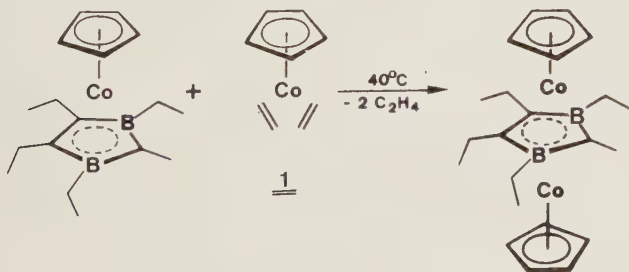
In neuerer Zeit wurde mit der von 1 ausgehenden Synthese des $\text{CpCo}(\text{Methylencyclopropan})_2$ erstmals ein thermisch recht labiler Vertreter dieser Verbindungsklasse vorgestellt¹²⁾.

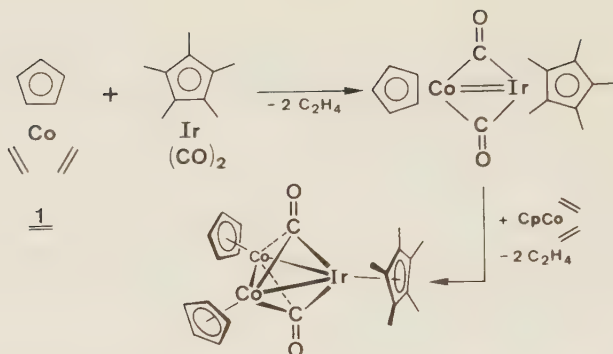
Wie Olefine reagieren auch Phosphane⁷⁾, Phenyllithium¹³⁾ oder Grignard-Verbindungen¹³⁾ mit 1 schon bei 20°C unter Verdrängung eines oder beider Ethenliganden (Schema 2).



Schema 2. Reaktion von 1 mit PR_3 , PhLi und RMgX .

Die Möglichkeit, ausgehend von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ eine mit dem Tricarbonyl-eisen-Rumpf $(\text{CO})_3\text{Fe}$ isoelektronische 14e-Einheit $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}$ unter ver-



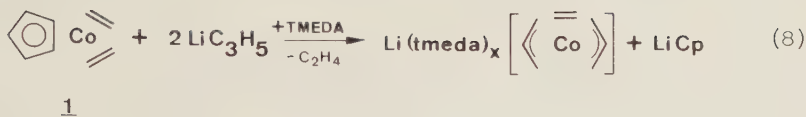


Schema 3. Synthese eines Tripeldeckersandwichkomplexes und Darstellung eines dreikernigen Cobalt-Iridium-Clusters mit $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ als Quelle für $(C_5H_5)Co$ -Einheiten.

hältnismäßig milden Reaktionsbedingungen zu generieren, ist in letzter Zeit auch in anderen Arbeitsgruppen¹⁴⁾ synthetisch genutzt worden. Schema 3 zeigt die Synthese eines Tripeldeckersandwich-Komplexes^{15,16)} mit einem borhaltigem Fünfringliganden als "Mitteldeck" sowie außerdem den stufenweisen Aufbau einer dreikernigen Clusterverbindung, deren Zentralatome Cobalt und Iridium sind¹⁷⁾.

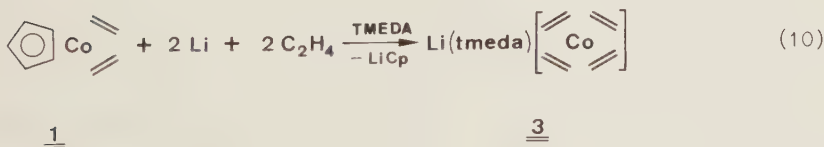
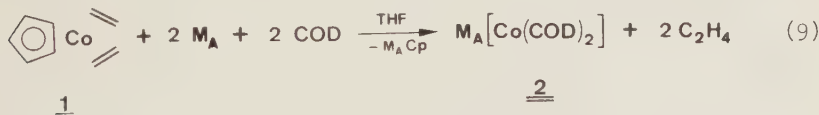
b) Metathetischer Austausch des C_5H_5 -Liganden unter Erhalt der Oxidationsstufe des Cobaltatoms

Die zweite Klasse von Reaktionen mit Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt als Ausgangsstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß die Bindungsbeziehung zwischen Cobalt und dem Cyclopentadienylring unter Erhalt der Oxidationsstufe des Cobalt aufgehoben wird. So gelingt es zum Beispiel durch Umsetzung von 1 mit Allyllithium den Fünfringliganden in 1 gegen eine Allyl-Gruppe auszutauschen. Reaktionsprodukt ist ein Cobaltat(I), in dem die Koordinationsstellen des Übergangsmetalls von zwei Allylgruppen und einem Ethenmolekül besetzt sind¹³⁾ [Gl.(8)].



c) REDUKTIVE CP-ABLÖSUNG und Übergang von Co(I) nach Co(-I)

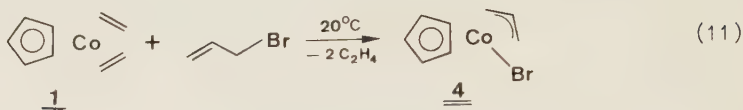
Erfolgt die Entfernung des C₅H₅-Ringes in 1 unter den Bedingungen der REDUKTIVEN CP-ABLÖSUNG, so entsteht aus einem d⁸-Cobaltkomplex (1) ein d¹⁰-Cobaltkomplex. Da die so z.B. nach Gl.(9) und Gl.(10) entstehenden Cobalt(-I)-Komplexe auch ausgehend von Cobaltocen hergestellt werden können (siehe Schema 1 und Gl.(5)), sind Umsetzungen von 1 mit Alkalimetall und Olefin aus präparativer Sicht ohne Bedeutung.



d) Reaktionen vom Typ der OXIDATIVEN ADDITION, die unter Erhalt der CpCo-Einheit verlaufen

Zu Beginn der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit war nur eine einzige Reaktion des Ethenkomplexes 1 bekannt, die unter Oxidation des Cobaltatoms verläuft: CpCo(C₂H₄)₂ reagiert bei 20°C mit Allylbromid

zum einkernigen Cobalt(III)-Komplex 4¹⁸⁾.

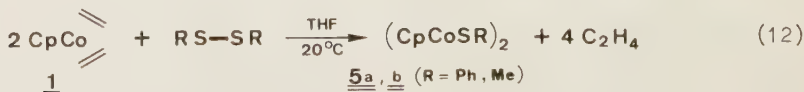


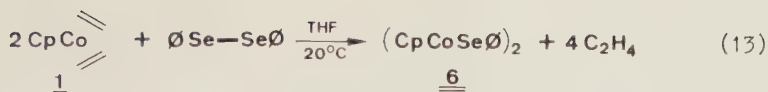
2.3. Neue Synthesen mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ als Ausgangsstoff

2.3.1. Darstellung zweikerniger CpCo-Komplexe mit Cobaltatomen der Oxidationsstufe II

Setzt man $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ 20 Stunden mit Dimethyldisulfan in siedendem 2,2,4-Trimethylpentan um, erhält man in nur geringer Ausbeute (10%) den Zweikernkomplex $(\text{CpCoSMe})_2$ (5a)¹⁹⁾.

Im Unterschied dazu setzt sich der Ethen-Komplex 1 mit Organodisulfanen oder -diselenanen schon bei 20°C sehr rasch um, wobei in nahezu quantitativen Ausbeuten die Produkte 5 bzw. 6 [Gl.(12) und (13)] entstehen. Der drastische Reaktivitätsunterschied zwischen dem Ethen-Komplex 1 und der entsprechenden Carbonylverbindung ist zweifellos auf die sehr unterschiedliche Stärke der Bindung zwischen Cobalt und den Ethenliganden einerseits und Cobalt und den Carbonylliganden andererseits zurückzuführen.

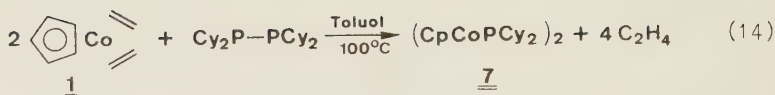




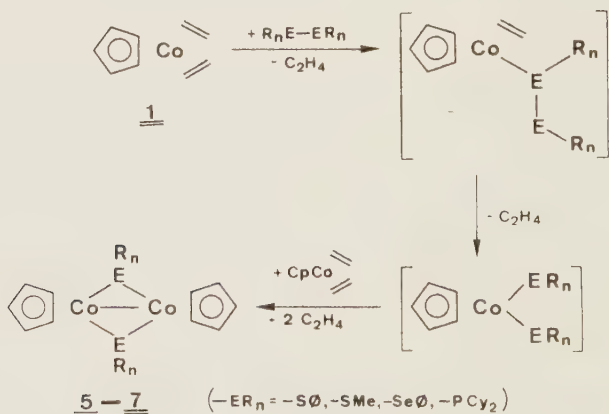
Die Chalkogenverbindungen 5a, b und 6 fallen in Form grüner Kristalle an und sind wenig luftempfindlich. Verbindungen mit Co_2Se_2 -Einheiten waren bisher unbekannt.

Setzt man 1 mit Diphosphanen um, so geben sich die sehr unterschiedlichen Reaktivitäten von 1 und CpCo(CO)_2 nicht minder deutlich zu erkennen. CpCo(CO)_2 reagiert mit Tetraphenyldiphosphan in Methylcyclohexan erst bei 100°C zu $(\text{CpCoPPh}_2)_2$, und aus CpCo(CO)_2 und Me_2PPMe_2 entsteht ebenfalls bei 100°C der Zweikernkomplex $\text{CpCo(CO)Me}_2\text{PPMe}_2(\text{CO})\text{-CoCp}^{20}$). Auch gelingt es nicht, die Phosphor-Phosphor-Bindung in letzterem Carbonylphosphankomplex unter Photolyse-Bedingungen zu spalten.

Hier ergeben sich Parallelen zu Ergebnissen von ISSLEIB et al.²¹⁾, die fanden, daß die Spaltung der P-P-Bindung in Diphosphanen durch Nucleophile oder Alkalimetall maßgeblich durch zwei Gegebenheiten bestimmt wird: Zum einen wird die Spaltung der Phosphor-Phosphor-Bindung umso schwieriger, je basischer die Phosphoratome sind. So lassen sich Tetraaryldiphosphane erheblich leichter in die entsprechenden Alkalimetalldiorganylphosphide überführen als Tetraalkyldiphosphane. Überdies sind bei Tetraalkyldiphosphanen nucleophile Angriffe noch erschwert, wenn sich an deren Phosphoratome raumerfüllende Organylgruppen befinden. Als in dieser Hinsicht besonders reaktionsträge hat sich das Tetracyclohexyldiphosphan erwiesen. Umso bemerkenswerter ist es, daß die Spaltung der P-P-Bindung auch in dieser Verbindung gelingt, wenn $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P-P(C}_6\text{H}_{11})_2$ bei 100°C mit dem Ethenkomplex 1 umgesetzt wird.

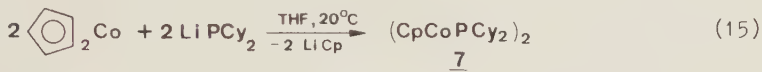


Als erster Reaktionsschritt der Umsetzungen nach Gl.(12)-(14) erscheint die Verdrängung eines Ethenliganden vom Cobalt unter Ausbildung einer Cobalt-Chalkogen- bzw. Cobalt-Phosphor-Bindung plausibel (Schema 4). Weitere Zwischenstufen sind möglicherweise solche, die Cobalt als Cobalt(III) enthalten und die dadurch entstehen, daß die E-E-Bindung der eingesetzten $\text{R}_n\text{E-ER}_n$ -Verbindungen gespalten werden (Oxidative Addition an Cobalt). Reaktionen dieser Zwischenstufen mit einem zweiten $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Molekül im Sinne einer Komproportionierung $[\text{Co(III)} + \text{Co(I)} \longrightarrow 2 \text{Co(II)}]$ könnten dann zu den Produkten 5 bis 7 führen.

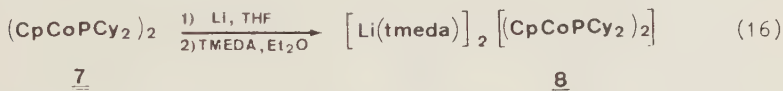


Schema 4. Zweikernige Cobalt(II)-Komplexe durch Umsetzung von 1 mit $\text{R}_n\text{E-ER}_n$ -Verbindungen.

Der neue Cobalt(II)-Komplex 7 läßt sich im übrigen auch aus Cobaltocen und LiPCy_2 herstellen, nicht aber analog zur Darstellung von $(\text{CpCoPMe}_2)_2$ ²²⁾ aus Cp_2Co und Cy_2PH . Von Cobaltocen ausgehende Synthesen, die unter metathetischem Austausch eines C_5H_5 -Liganden ablaufen, wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben.



Reduziert man 7 mit Lithiummetall bei -10°C in THF, so erhält man die Alkalimetall-Cobalt-Verbindung 8. Mit Olefinen wie Ethen oder 1,5-COD setzt sich diese neue Lithium-Cobalt-Verbindung nicht um.



Zweikernkomplexe vom Typ 7 zeichnen sich im Unterschied zu ihren Nickelanaloga²³⁾ (Abb.1) durch eine Metall-Metall-Einfachbindung aus, wobei die sterischen Gegebenheiten so sind, daß die beiden Cobalt- und die beiden Phosphoratome ein verzerrtes Tetraeder aufbauen²³⁾ (Abb.2).

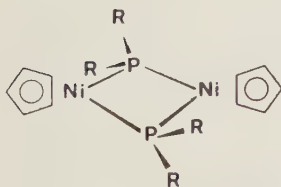


Abb.1.

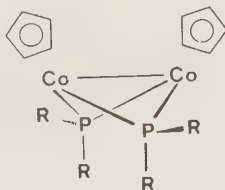
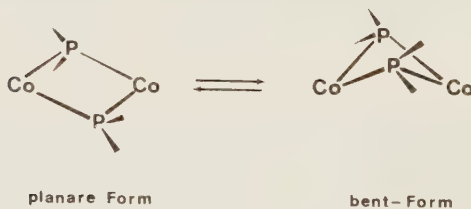


Abb.2.

In dem durch Reduktion von 7 mit Lithium entstehenden Mehrkernkomplex 8 sind die Cobaltatome nicht mehr wie in 7 über eine Co-Co-Bindung verknüpft. Es war daher für 8 eine Struktur mit einem planaren Co_2P_2 -Gerüst und vier äquivalenten Cyclohexylgruppen zu erwarten, wie sie auch für die isoelektronischen Nickelkomplexe $(\text{CpNiPR}_2)_2$ gefunden wurde²³⁾. Zudem sollten sich durch eine derartige Molekülgeometrie sterische Wechselwirkungen benachbarter C_6H_{11} -Gruppen im Vergleich zur Ausgangsverbindung auf ein Minimum reduzieren. Um so überraschender war dann der ^{13}C -NMR-spektroskopische Nachweis, daß 8 ebenso wie 7 in Lösung ungleiche Cyclohexylringe aufweist. Dieser Befund läßt sich wie folgt deuten: Die planare Form und die bent-Form von 7 und 8 unterscheiden sich energetisch nur wenig voneinander, wobei in Lösung bei beiden Verbindungen die gewinkelte Konformation dominiert (Schema 5).



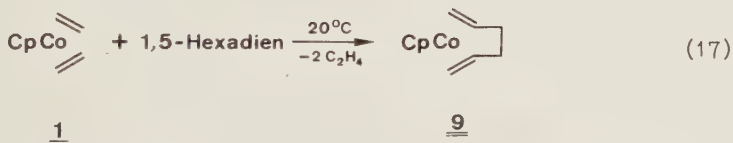
Schema 5.

Entsprechendes konnte im übrigen auch für den mit 8 isoelektronischen Zweikernkomplex $[(\text{CO})_3\text{CoPR}_2]_2$ nachgewiesen werden, der in Lösung NMR-spektroskopisch eingehend untersucht worden ist und von dem außerdem eine Röntgenstrukturanalyse vorliegt²⁴⁾.

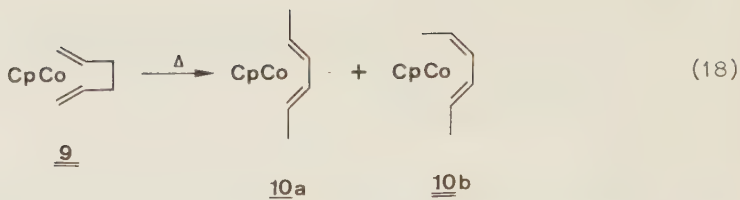
2.3.2. Synthese von Cobalt(I)-Halbsandwichkomplexen mit acyclischen α,ω -Dienliganden und deren Isomerisierung in Cobaltkomplexe mit 1,3-Dienliganden

Reaktionen von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$, die allein unter Verdrängung der in $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ gebundenen Ethenmoleküle und damit unter Erhalt der CpCo -Einheit ablaufen, sind präparativ dann von besonderem Wert, wenn auf diese Weise auf anderen Wegen nicht herstellbare Cobaltverbindungen zugänglich werden. Das bereits erwähnte, nur bei tiefer Temperatur stabile Cyclopentadienylbis(methylencyclopropan)cobalt¹²⁾ sowie Cyclopentadienyl(naphthalin)cobalt⁹⁾ sind hierfür erste Beispiele.

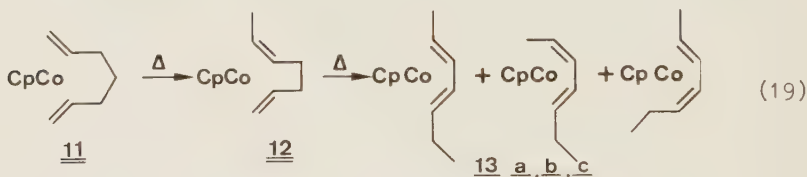
Im folgenden wird auf die Darstellung von Cobalt(I)komplexen mit acyclischen α,ω -Dienliganden eingegangen, die thermolabil sind und deren Umlagerung in Cobaltkomplexe mit 1,3-Dienliganden erste Einblicke in den Mechanismus der Isomerisierung von Alkenen am Cyclopentadienylcobalt-Rumpf ermöglichen. Zum Vergleich wurden die Produkte der Umsetzungen von 1 mit 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Heptadien herangezogen.



Der gemäß Gl.(17) entstehende 1,5-Hexadien-Cobaltkomplex 9, der auch in reiner Form bei Raumtemperatur als rote Flüssigkeit vorliegt, lagert sich bei 20°C innerhalb von 90 Tagen etwa zur Hälfte in die isomeren 1,3-Dien-Komplexe 10a (38%) und 10b (8%) um.



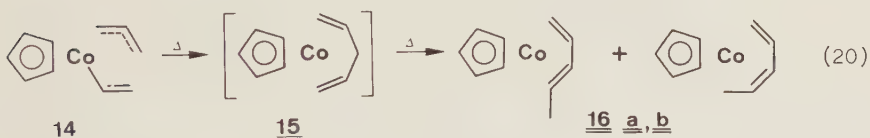
Der unterhalb 0°C aus 1 und 1,6-Heptadien dargestellte Komplexe 11 ist deutlich instabiler. In toluolischer Lösung lagerte sich 11 bei 20°C schon innerhalb weniger Minuten merklich um. Nach 90 Minuten bei 40°C hatte sich nahezu quantitativ der 1,5-Heptadien-Cobaltkomplex 12 gebildet. Nach weiteren 20 Stunden bei 50°C erhielt man ein Gemisch



isomerer 2,4-Heptadien-Cobaltkomplexe, das bevorzugt das syn-syn-Isomere 13a enthielt (ca. 57%). Die beiden syn-anti-Isomeren 13b und 13c wurden in etwa gleichen Mengen erhalten, während ein komplexgebundenes Dien mit anti-anti-Konfiguration nicht nachzuweisen war. Die Triebkraft der durch Gl.(19) wiedergegebenen Reaktionsfolge besteht darin, daß 1,3-Diene stabiler sind als nicht konjugierte Diene und daß außerdem konjugierte Diene fester an Cobalt gebunden werden als solche mit isolierten Doppelbindungen. Die gefundene Verteilung der entstandenen Isomeren macht darüber hinaus am Beispiel der Umlagerung von 9 und 11 deutlich, daß sich am komplexgebundenen 1,3-Dien in 1,4-Stellung befindliche Alkylsubstituenten und Cobalt abstoßen, wenn diese Substituenten zum Zentralatom hin ausgerichtet sind. Produkte mit zwei

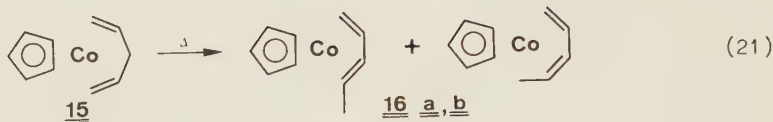
Alkylsubstituenten in anti-Stellung werden nicht gefunden, während solche mit zwei Substituenten in syn-Stellung bevorzugt gebildet werden. Die vergleichsweise hohe Stabilität von 9 als auch der Nachweis von 12 als Zwischenprodukt der Umlagerung von 11 in 13 ist als Hinweis darauf zu werten, daß es sich bei diesen Komplexen um Verbindungen handelt, in denen Cobalt zusammen mit den Mittelpunkten zweier komplexgebundener Doppelbindungen und zwei Methylenkohlenstoffatomen relativ stabile Fünfringe aufbaut.

Cyclopentadienyl(1,4-pentadien)cobalt (15) wurde von LEHMKUHL und NEHL als Zwischenstufe des Übergangs des Cobalt(III)-Komplexes 14 in den Cobalt(I)-Komplex 16 postuliert¹⁸⁾.



Tatsächlich gelingt die Darstellung von 15 aus 1 und 1,4-Pentadien bei Temperaturen von -15°C bis 0°C , wobei das auf diesem Weg und unter diesen Bedingungen hergestellte 15 in keiner Weise durch isomere Cobaltverbindungen verunreinigt war. Lösungen von 15 in d-Toluol, die einige Stunden bei 10°C gehalten wurden, zeigten unveränderte NMR-Spektren! Erst nach 48 Stunden bei 20°C hatte sich 15 zu ca. 35% in die isomeren 1,3-Dien-Komplexe 16a und 16b umgelagert. Die zu diesem Zeitpunkt beobachtete Isomerenverteilung (16a : 16b ca. 3:1) änderte sich dann nicht mehr. Da auch das nach Gl.(20) bei 80°C erhaltene Gemisch der 1,3-Dien-Komplexe 16 so zusammengesetzt war, ist anzunehmen, daß sich 16a und 16b bei 20°C im thermodynamischen Gleich-

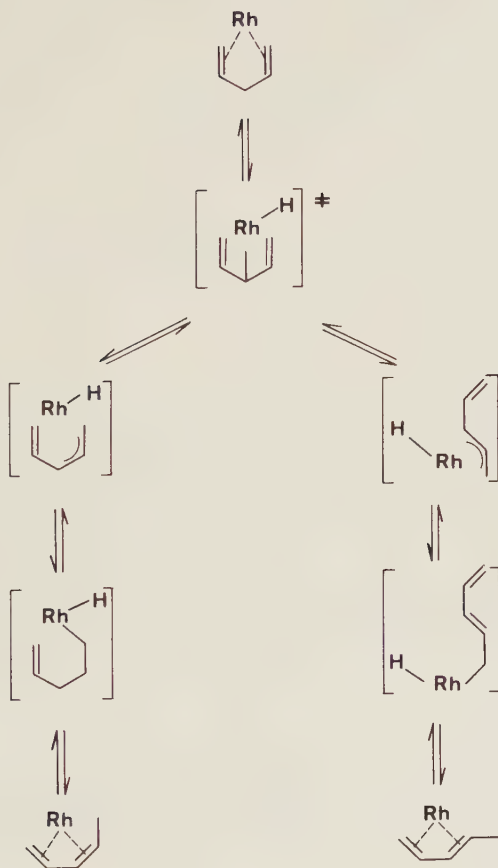
gewicht befinden.



Für die Metall-katalysierte oder -induzierte Alkenisomerisierung werden heute drei verschiedene Mechanismen diskutiert²⁵⁾:

- a) 1,2-Wasserstoffverschiebung über Carben-zwischenstufen
- b) intermolekulare Addition und Eliminierung von Metallhydriden
- c) 1,3-Wasserstoffverschiebung über Allylhydrido-zwischenstufen

Wie NELSON et al. zeigen konnten²⁵⁾, lagert sich das zu 15 analoge Cyclopentadienyl(1,4-pentadien)rhodium in o-Dichlorbenzol bei 100°C im Verlauf von 20 Stunden ebenfalls in die zu 16a und b analogen 1,3-Dienkomplexe um. Kinetische Messungen sowie Experimente mit Deuterium-markierten 1,4-Dienen an vergleichbaren Systemen lassen für diese Isomerisierungen auf einen Mechanismus nach c) schließen (siehe dazu Schema 6). Um zu einer Erklärung für die Bildung der beiden 1,3-Dien-Rhodiumkomplexe zu kommen, wurde von NELSON et al. als Übergangszustand eine Metallhydrido-Spezies mit einem η^1 -gebundenen Pentadienyl-liganden angenommen. Für die Isomerisierungen nach Gl.(18)-(21) ist in Analogie zu Schema 6 ebenfalls ein Mechanismus wahrscheinlich, der über Allylhydridocobalt-Zwischenstufen verläuft. Insbesondere der

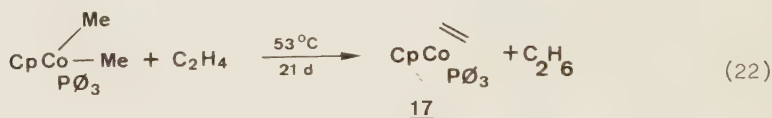


Schema 6. Mechanismus der Isomerisierung von komplexgebundenem 1,4-Pentadien am CpRh-Rumpf nach NELSON et al.²⁵⁾.

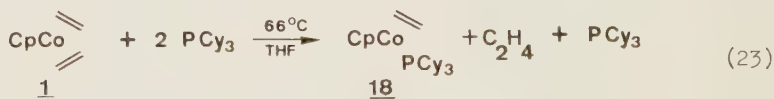
Übergang von 9 und 11 in die 1,3-Dien-Cobaltkomplexe 10 und 13 erfordert aber die oftmalige Spaltung und Verknüpfung von C-H-Bindungen, so daß es schwierig ist, von der Stereochemie der Endprodukte Rückschlüsse auf den genauen Verlauf dieser Umlagerungen zu ziehen.

2.3.3. Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (1) mit Phosphanen

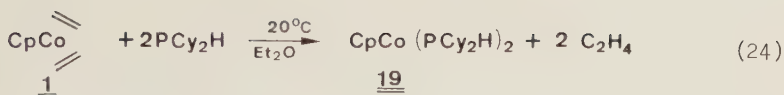
Cyclopentadienylübergangsmetallkomplexe, die sowohl ein Phosphan- als auch ein Ethenmolekül als Liganden enthalten, sind mit Rhodium als Zentralatom eine wohletablierte Verbindungsklasse^{26,27)}. Für entsprechende Cobaltkomplexe gab es dagegen bislang nur ein einziges Beispiel, nämlich das von BERGMAN et al. beschriebene $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)$, das bei Umsetzung des Cobalt(III)-Komplexes $\text{CpCo}(\text{PPh}_3)\text{Me}_2$ mit Ethen entsteht²⁸⁾.



Setzt man 1 mit zwei Äquivalenten PCy_3 in THF bei 66°C um, so kann nach entsprechender Aufarbeitung in hoher Ausbeute der zu 17 analoge Komplex 18 isoliert werden.



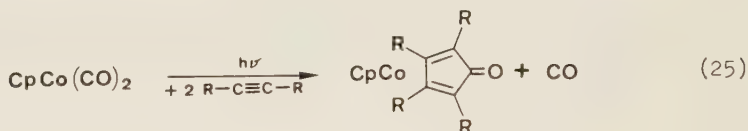
Die Verdrängung des in 18 gebundenen Ethenliganden durch ein zweites Cy_3P -Molekül in Analogie zur Umsetzung von 1 mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ⁷⁾ läßt sich auch unter noch drastischeren Bedingungen nicht erreichen, was auf die sehr unterschiedliche Raumerfüllung und Basizität²⁹⁾ von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$ zurückzuführen ist. Versetzt man demgegenüber 1 in Et_2O oder Pentan bei 20°C mit Dicyclohexylphosphan (Molverhältnis 1:2), so fällt der ethenfreie Komplex 19 in Form ockerfarbener Kristalle aus.



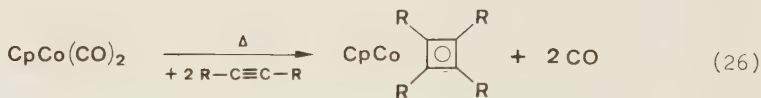
2.3.4. Reaktion von Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (1) mit Alkinen

Cobalt(I)-Olefin-Komplexe mit Fünfringliganden sind in der Vergangenheit besonders eingehend auf ihre katalytischen Eigenschaften - insbesondere auf ihre Eignung als Katalysatorvorstufen für die Pyridin-Synthese^{30,31,32)} - untersucht worden. So konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und das Produktspektrum dieser katalysierten Reaktionen durch den am Cobalt gebundenen Fünfringliganden entscheidend bestimmt wird, die Starttemperatur jedoch in erster Linie von den in den Ausgangsverbindungen an Cobalt koordinierten Olefinen. Diese Befunde sowie kinetische Untersuchungen am System Acetylen/-Propionitril/CpCo(cod)³³⁾ lassen es heute als gesichert erscheinen, daß die Cyclocotrimerisation von Acetylen und Nitril zumindest bei Temperaturen oberhalb 80°C an einer einkernigen Fünfringligand-Cobalt-Einheit erfolgt. Für entsprechende Reaktionen, die wie die durch CpCo(C₂H₄)₂ katalysierte Umwandlung von Acetylen in Benzol oder die Ethylpyridin-Synthese aus Acetylen und Propionitril³⁴⁾ bei Raumtemperatur oder noch tieferen Temperaturen ablaufen, sind dazu auch Mehrkernkomplexe als aktive Spezies in Betracht gezogen worden. Durch Umsetzungen des hochreaktiven Ethenkomplexes 1 mit Alkinen unter milden Bedingungen ergab sich nun erstmals die Möglichkeit, Cobalt-Komplexe herzustellen, die im Zusammenhang mit dem Reaktionsablauf der

Cobalt-katalysierten Arensynthese von Interesse sind. Frühere Versuche, den Cyclopentadienylcobaltrumpf unter Photolyse-Bedingungen bei tiefen Temperaturen aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ zu generieren, führten, wie mehrfach gezeigt wurde, zur Bildung von Cyclopentadienon-Cobaltkomplexen^{10,11,35)} [Gl.(25)].

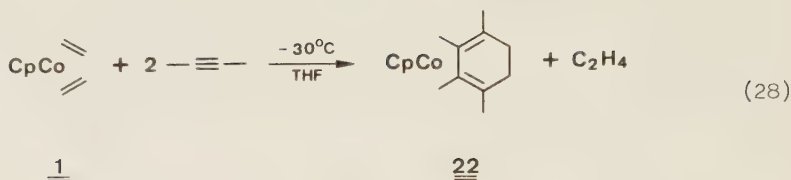


Die thermische Abspaltung beider Carbonylliganden unter der Einwirkung von Alkinen erfordert Temperaturen von deutlich über 80°C . Hinzu kommt, daß unter diesen Bedingungen nicht nur Cyclopentadienon-Cobaltkomplexe entstehen, sondern auch Komplexe mit Cyclobutadienliganden, die ebenso wie $\text{C}_5\text{R}_4\text{O}$ -Liganden außerordentlich fest am Cobalt gebunden sind^{10,11,36)}.



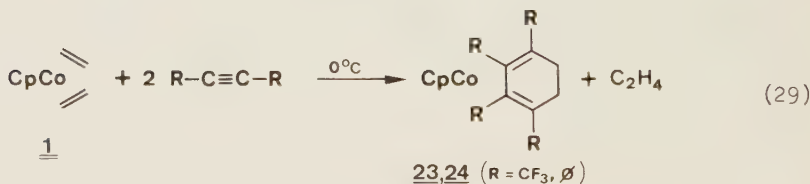
Demgegenüber setzt sich $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1) mit symmetrisch substituierten Acetylenen schon bei Temperaturen zwischen -78°C und 20°C zu neuen Cobaltkomplexen um. Die in diesem Abschnitt unter a)-e) beschriebenen Reaktionen verlaufen meist einheitlich und führen dementsprechend in hohen Ausbeuten zu einem einzigen metallorganischen Produkt. Die Strukturen dieser Verbindungen werden hierbei vornehmlich durch die Art des Alkins bestimmt, aber auch das Lösungsmittel kann eine entscheidende Rolle spielen.

Ring verknüpft.



b) Reaktion von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Hexafluorbutin und Tolan

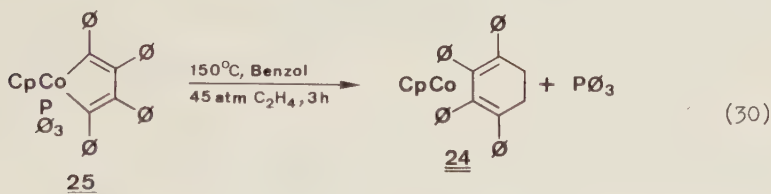
Beide Alkine reagieren in Tetrahydrofuran oder Et_2O unterhalb 0°C mit 1 analog zu Gl.(28) ebenfalls zu Cobaltkomplexen mit cyclischen 1,3-Dienliganden, nämlich zu 23 bzw. 24 (Ausbeute 81% bzw. 71%).



Bemerkenswert ist, daß die Methylgruppe als +I-Substituent im Butin einerseits [Gl.(28)] und die CF_3 - und Phenylgruppe als -I-Substituenten in Hexafluorbutin und Tolan andererseits [Gl.(29)] nichts daran ändern, daß in allen drei Fällen strukturell gleiche Reaktionsprodukte entstehen. Dies läßt den Schluß zu, daß elektronische Effekte an der C-C-Dreifachbindung kaum einen Einfluß auf den Reaktionsverlauf haben, eine Annahme, die durch die Produkte analoger Umsetzungen von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit verschiedenen Alkinen gestützt wird³⁸⁾.

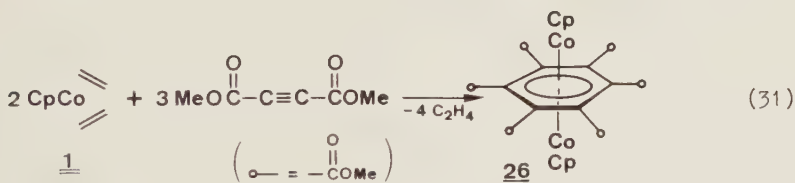
Der Komplex 24 ist nicht neu. Er wurde erstmals von YAMAZAKI und HAGIHARA aus 25 hergestellt [Gl.(30)], die dazu aber, weil in 25 eine

der Koordinationsstellen des Cobalts von $(C_6H_5)_3P$ besetzt ist, diese Cobalt(III)-Verbindung mit Ethen (45 bar) bei $150^\circ C$ umsetzen mußten³⁹⁾.



c) Reaktion von $CpCo(C_2H_4)_2$ mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

Daß elektronenziehende Substituenten an der C-C-Dreifachbindung nicht zwangsläufig zum Cobalt-induzierten Aufbau eines Cyclohexadienliganden führen, ergibt sich aus der Reaktion von 1 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester.



Die in THF und Toluol nur wenig lösliche Verbindung 26 schmilzt bei $197 - 199^\circ C$ ohne sichtbare Zersetzungserscheinungen. Wie aus spektroskopischen Daten hervorgeht, ist dieser Zweikernkomplex hochsymmetrisch aufgebaut. Selbst bei $-100^\circ C$ lassen die ^{13}C -NMR-Signale keine Aufspaltung erkennen. Dieser Befund macht eine Struktur für 26 analog zur zweikernigen Eisenverbindung $(CpFe)_2(C_6Me_6)^{40)}$, in der beide Cyclopentadienyleisen-Einheiten auf einer Seite eines Arenringes (synfacial) gebunden sind (Abb.4), unwahrscheinlich.

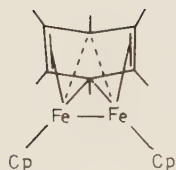
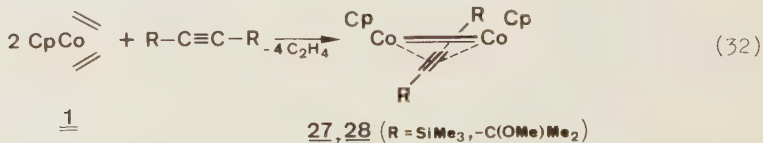


Abb.4. Stark vereinfacht wiedergegebene Kristallstruktur von $(\text{CpFe})_2(\text{C}_6\text{Me}_6)^{40)}$.

Vielmehr dürfte es sich bei 26 um einen 34e-Tripeldeckersandwich-Komplex handeln, der anders als die bekannten Zweikernkomplexe des Cobalt mit borhaltigen Brückenliganden^{15,16)} ein rein carbocyclisches "Mitteldeck" aufweist (siehe Struktur in Gl.(31)).

d) Reaktionen von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Bistrimethylsilylacetylen und 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhexin(3)

Bei Einwirkung dieser durch sterisch anspruchsvolle Substituenten gekennzeichneten Alkine auf 1 entstehen bei 20°C ebenfalls zweikernige Cobaltkomplexe. Im Unterschied zu 26 bauen sich diese diamagnetischen Verbindungen 27 und 28 jedoch aus zwei CpCo -Einheiten und einem einzigen Alkinmolekül auf, wobei die Metallatome mit den beiden komplexgebundenen C-Atomen des Alkins vermutlich ein Tetraeder bilden.



Die Verbindung 27 kann als mögliche Zwischenstufe der von VOLLHARDT et al. eingehend untersuchten Dichotomie von Alkinen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ aufgefasst werden⁴¹⁾, die allerdings erst bei sehr hohen Temperaturen (195°C) abläuft und deren Produkte trigonal-bipyramidal aufgebaute Cobaltcluster sind (Abb.5).

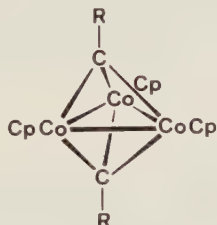


Abb.5. Stark vereinfacht wiedergegebene Struktur eines dreikernigen Cobaltkomplexes mit verbrückenden Carbinliganden.

In der Tat fand man in Reaktionsrückständen von Umsetzungen nach Gl.(32) geringe Mengen des Cobaltkomplexes $(\text{CpCo})_3(\text{Me}_3\text{SiCCSiMe}_3)$, der durch sein Massenspektrum charakterisiert wurde. Die gleiche Verbindung entsteht im übrigen auch dann, wenn 27 in Ethylcyclohexan auf 135°C (20 h) erhitzt wird. Außerdem erhält man wenig $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_2$ sowie den Cyclobutadien-Komplex $\text{CpCo}[\text{C}_4(\text{SiMe}_3)_4]$.

HOFFMANN et al. nehmen an⁴²⁾, daß die Spaltung der C-C-Dreifachbindung von Alkinen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ über carbonylhaltige, trinucleare Cobaltcluster verläuft und daß der Aufbau des $(\text{CpCo})_3$ -Fragments der eigentlichen Dichotomie vorgeschaltet ist. Andererseits wird aus den hier geschilderten Befunden erkennbar, daß für die Dichotomie von Alkinen mit $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ein Reaktionsverlauf vorstellbar ist, bei dem die Spaltung der C-C-Dreifachbindung durch sukzessive Anlagerung von CpCo -Einheiten an das Alkin erfolgt. Ob 27 und 28 - anders als in Gl.(32)

gezeigt - entsprechend $[(\text{CO})_3\text{Fe}]_2(\text{R}_2\text{NCCNR}_2)^{43)}$ (Abb.6) als Zweikernkomplexe mit verbrückenden Carbinliganden anzusprechen sind, kann aus den vorliegenden spektroskopischen Daten nicht eindeutig abgeleitet werden. IR-Banden bei 1575 cm^{-1} (27) und 1613 cm^{-1} (28), die einer $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung zugeordnet werden können, deuten jedenfalls darauf hin, daß 27 und 28 Zweikernkomplexe mit Alkinbrücken und nicht solche mit verbrückenden Carbinliganden sind.

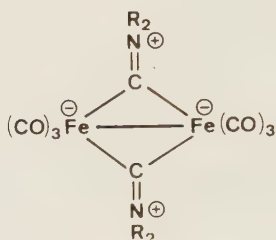
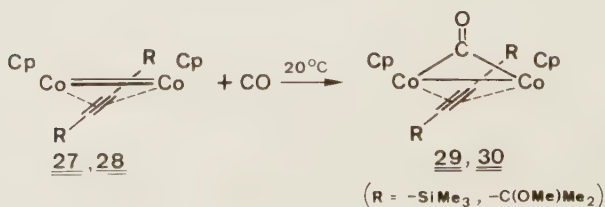


Abb.6.

Mit Kohlenmonoxid reagieren 27 und 28 keineswegs unter Abspaltung des Alkins, sondern unter Anlagerung von CO an die Co-Co-Einheit zu Zweikernkomplexen, die sowohl Alkin- als auch CO-Brücken enthalten (29 und 30). Die Verbindung 29 ist bereits bekannt. Sie wurde von SAKURAI und HAYASHI aus $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ und Bistrimethylsilylacetylen in siedendem Xylol hergestellt⁴⁴⁾.



(33)

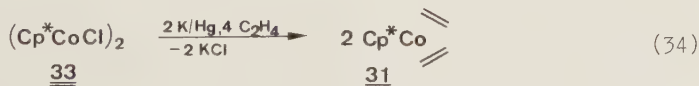
e) Reaktion von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ mit Acetylen

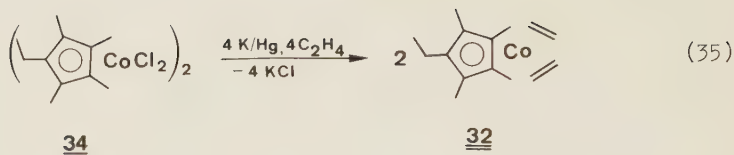
Reaktionen von 1 mit Acetylen bei tiefen Temperaturen in Hexan, Toluol oder Tetrahydrofuran führten jeweils zu komplexen Produktgemischen, aus denen keine Cobaltverbindung in reiner Form isoliert werden konnte. Der Arenkomplex $\text{CpCo}(\text{C}_6\text{H}_6)$, dessen Darstellung nach BRINTZINGER et al.⁴⁵⁾ durch Photolyse von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in Benzol möglich sein soll, konnte nicht einmal massenspektroskopisch nachgewiesen werden.

3. Die REDUKTIVE ABLÖSUNG von Fünfringliganden als einfacher Zugang zu neuen Halbsandwich-Cobalt(I)-Olefin-Komplexen

Die Stammverbindung der Cyclopentadienylcobalt-Olefin-Komplexe ist der Ethenkomplex $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$. Wie in Abschnitt 2. dargelegt, lassen sich durch Verdrängung der in 1 gebundenen Ethenliganden durch andere Olefine nahezu alle Vertreter dieser Substanzklasse darstellen. Es war daher interessant zu versuchen, nun auch Halbsandwichcobalt-Ethen-Verbindungen mit anderen Fünfringliganden als C_5H_5 herzustellen.

Neben 1 wurden in der Literatur bislang nur die peralkylierten Derivate $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{38,46)} und $(\text{Me}_4\text{C}_5\text{Et})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ⁴⁷⁾ beschrieben. Zur Darstellung dieser Ethenkomplexe 31 und 32, die durch besonders elektronendrückende Fünfringliganden charakterisiert sind, ging man von dem halogenhaltigen Cobalt(II)-Komplex 33 bzw. von der Cobalt(III)-Verbindung 34 aus.





Der gemäß Gl.(34) bzw. (35) beschrittene Weg zur Synthese von Cobalt(I)-Ethen-Komplexen ist an die Verfügbarkeit von Fünfringligand-Cobalt-Halogeniden geknüpft; mit elektronenärmeren Fünfringliganden sind solche Cobalthalogenide unbekannt. Hier kann nun die Methode der REDUKTIVEN ABLÖSUNG von Fünfringliganden weiterhelfen, falls die folgenden Voraussetzungen erfüllt sind. So muß es möglich sein,

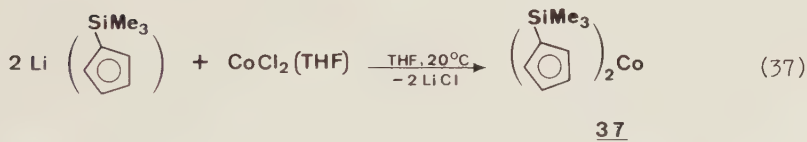
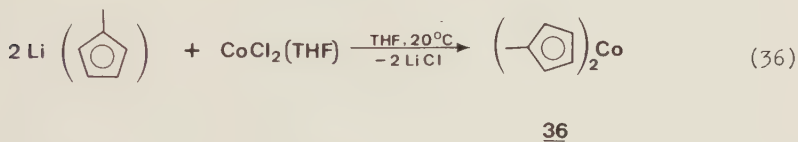
- a) das einem gewünschten Fünfringliganden zugehörige Cobaltocen-Derivat darzustellen
- b) einen dieser Liganden wieder vom Cobaltatom abzulösen
- c) gezielt nur einen einzigen Liganden zu entfernen, d.h. die Ablösung des zweiten Fünfringliganden darf nicht wesentlich schneller erfolgen als die zum Halbsandwich-Komplex führende Ablösung des ersten Ringliganden.

Außerdem dürfen an den Fünfringliganden nur solche Substituenten gebunden sein, die gegenüber Alkalimetall inert sind.

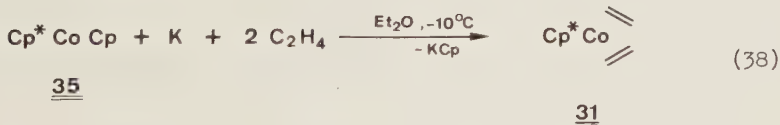
3.1. Darstellung von Cobalt(I)-Ethen-Komplexen mit elektronen-drückenden Fünfringliganden

Typisches Beispiel eines elektronen-drückenden Fünfringliganden ist die Pentamethylcyclopentadienylgruppe. Da Decamethylcobaltocen gegenüber Alkalimetall inert ist⁴⁸⁾, wurde überprüft, ob sich wenigstens das

Pentamethylcobaltocen (C_5Me_5)CoCp⁴⁶⁾ (35) und das Dimethylcobaltocen (C_5H_4Me)₂Co (36) für einen Teilabbau eignen. Mit einbezogen in diese Untersuchungen wurde außerdem das Bis(trimethylsilyl)cobaltocen (37). Die Darstellung der Sandwichkomplexe 36 und 37 erfolgte gemäß Gl.(36) und (37).



Nach Sublimation und Umkristallisieren aus n-Pentan werden die Komplexe 36 und 37 in Form schwarzbrauner Kristalle erhalten, die in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außerordentlich gut löslich sind.



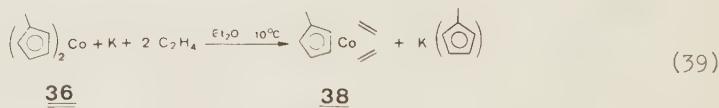
Der Sandwichkomplex 35 reagiert mit Kalium im Überschuß bei -10°C in Et₂O (Standardbedingungen) in einer einheitlich verlaufenden Reaktion zu 31 (Ausbeute ca.70%). Die Ablösung des Pentamethylcyclopentadienylliganden wurde weder in Et₂O noch in THF beobachtet. Der Befund, daß sich der Pentamethylcyclopentadienylligand unter den Bedingungen der REDUKTIVEN CP-ABLÖSUNG vom Übergangsmetall nicht entfernen läßt,

entspricht ganz der Beobachtung, wie sie schon wiederholt beim Abbau von Vanadocen-Derivaten gemacht wurde⁴⁹⁾.

Im vorliegenden Fall sind also die im Abschnitt 3 genannten Bedingungen a) bis c) erfüllt, doch ist die Darstellung von 31 nach Gl.(38) mit einer zusätzlichen Stufe verbunden: Pentamethylcobaltocen (35) muß aus 33 und NaCp dargestellt werden⁴⁶⁾.

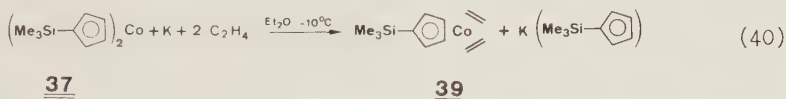
Umsetzungen von 36 und 37 mit Kalium im Überschuß und Ethen unter Standardbedingungen (-10°C , Et_2O) zeigten nun erstmals einen Einfluß des Parameters Zeit auf den Reaktionsverlauf. Arbeitete man die Reaktionsansätze erst nach Ende der Ethen-Aufnahme auf, so erhielt man farblose Lösungen mit mikrokristallinem, hellgelbem Kaliumtetrakis-ethylencobaltat(-I) als Bodensatz. Die Cobalt(I)-Komplexe $(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $(\text{C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_3)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ werden also im Unterschied zu $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ in Et_2O bei -10°C durch Kalium und Ethen abgebaut.

Ein frühzeitiges Abbrechen der Reaktion führt ebenfalls zu keinem befriedigenden Ergebnis, da die Cobaltocen-Derivate und die daraus entstehenden Halbsandwich-Ethen-Komplexe auf Grund sehr ähnlicher Löslichkeiten nur schwer voneinander zu trennen sind. Jedoch kann zur Reindarstellung von 38 ausgenutzt werden, daß die Geschwindigkeit der Ethenaufnahme deutlich abnimmt, sobald kein Dimethylcobaltocen mehr vorhanden ist.



Bringt man 37 mit Kalium und Ethen zur Reaktion, so läßt sich keine ausgeprägte Abstufung in der Ethen-Aufnahme beobachten. In diesem Fall

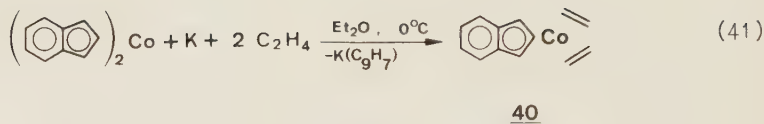
muß der Reaktionsverlauf an einer Gasbürette über die Menge des aufgenommenen Ethens verfolgt werden. Um eine Verunreinigung von 39 durch das Ausgangsprodukt 37 zu vermeiden, wurden ca. 15% Überschuß an Ethen zur Abreaktion gebracht; ein reines Endprodukt muß also durch Ausbeuteverluste erkauft werden.



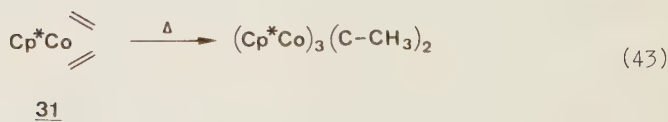
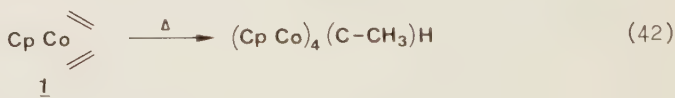
Die Verbindungen 38 und 39 fallen als ein bei 20°C braunes Öl (Ausbeute ca. 70%) bzw. als hellbrauner Feststoff (Ausbeute ca. 40%) an. Die thermischen Stabilitäten entsprechen weitgehend denen von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$.

3.2. Darstellung von Indenylbis(ethen)cobalt(I)

Läßt man Bis(indenyl)cobalt⁵⁰⁾ (von uns durch Umsetzung von $\text{CoCl}_2(\text{THF})$ mit LiC_9H_7 in THF dargestellt) unter Standardbedingungen mit Kalium im Überschuß und Ethen reagieren und arbeitet erst nach Ende der Ethenaufnahme auf, so erhält man als Produkt wiederum den Cobalt(-I)-Olefin-Komplex $\text{K}[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$. Wie Reihenversuche gezeigt haben, erfolgt die Ablösung des zweiten C_9H_7 -Liganden aber erheblich langsamer als die Bildung des Halbsandwichkomplexes. Setzt man daher in Gegenwart von Ethen das in Et_2O nur wenig lösliche Ind_2Co bei 0°C mit Kalium im nahezu stöchiometrischen Verhältnis ($\text{Ind}_2\text{Co}:\text{K}$ ca. 1:1,1) um, so erhält man nach einigen Stunden Reaktionszeit eine klare, rotbraune Lösung, die nur noch wenig Kalium und kein Ind_2Co mehr als Bodensatz enthält.



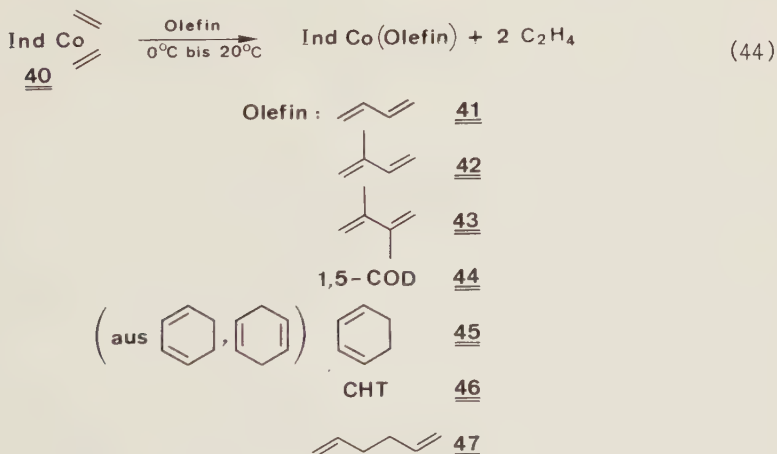
Der neue Cobaltkomplex 40, der so in einer Ausbeute von 75% hergestellt werden kann, kristallisiert bei -78°C aus Et_2O in Form hellbrauner Schuppen. Im festen Zustand zersetzt sich die Indenylverbindung oberhalb 0°C . Läßt man eine nicht mit Ethen gesättigte toluolische Lösung von 40 bei Raumtemperatur stehen, so entstehen Ind_2Co und Cobaltmetall. Hierin unterscheidet sich 40 deutlich von $\text{CpCo(C}_2\text{H}_4)_2$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co(C}_2\text{H}_4)_2$, die in organischen Lösungsmitteln bei 68°C bzw. 110°C in Mehrkernkomplexe mit Carbinliganden^{51,52)} übergehen [Gl.(42) und (43)].



3.3. Synthesen mit Indenylbis(ethen)cobalt(I) (40) als Ausgangsstoff

3.3.1. Umsetzungen von $(C_9H_7)Co(C_2H_4)_2$ (40) mit Olefinen

Ebenso wie $CpCo(C_2H_4)_2$ ein geradezu idealer Ausgangsstoff für die Synthese von Cobalt(I)-Olefin-Komplexen ist, so kann auch 40 als Edukt für die Darstellung einer Vielzahl neuer Indenylcobalt-Olefin-Verbindungen eingesetzt werden. Läßt man $IndCo(C_2H_4)_2$ z.B. mit Dienen im Überschuß reagieren, so entstehen schon bei Temperaturen um $0^\circ C$ unter starker Ethenentwicklung im Verlauf von wenigen Minuten die Indenylcobalt-Dienkomplexe 41 - 47 (Ausbeuten um 80%).



Die Verbindungen 41 bis 47 sind wie die entsprechenden Cobaltkomplexe mit Cyclopentadienliganden in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr gut löslich, thermisch aber etwas instabiler als diese. Außerdem sei darauf hingewiesen, daß sich in der Komplex-Reihe $(C_5Me_5)Co(C_2H_4)_2$,

$\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ die Ethenliganden zunehmend leichter durch andere Olefine verdrängen lassen.

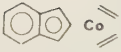
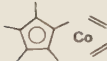
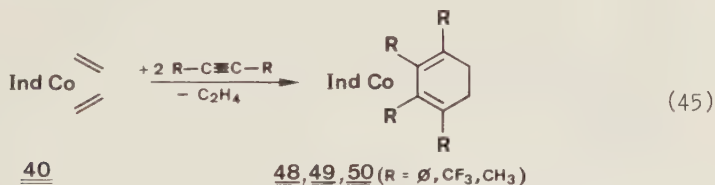
Verbindung	$\delta(^{59}\text{Co})$ in ppm	$W_{1/2}$ in Hz
<u>40</u> 	-879	19200
	-1187	10200
<u>1</u> 	-1235	6800
	-1294	7350
<u>31</u> 	-1470	9900

Tabelle 1. ^{59}Co -NMR-Verschiebungen und Linienbreiten von Cobalt(I)-Ethen-Komplexen (94,5 Mz)⁵³⁾.

Ein gleichlaufender Trend wird interessanterweise auch für die ^{59}Co -NMR-Verschiebungen dieser Verbindungen beobachtet. Der reaktivste und thermisch am wenigsten beständige Ethen-Cobalt-Komplex 40 absorbiert bei tiefstem, der am wenigsten reaktive und thermisch außerordentlich stabile Komplex 31 bei sehr viel höherem Feld (Tabelle 1). Die stark differierenden Abschirmungen der Cobaltatome in Halbsandwich-Olefin-Komplexen wurden zum einen mit der Elektronendichte am Cobalt korreliert (PHILLIPSBORN et al.³²⁾) und zum anderen auf unterschiedliche Elektronenanregungsenergien (BENN et al.⁵³⁾) zurückgeführt.

3.3.2. Reaktionen von $(C_9H_7)Co(C_2H_4)_2$ (40) mit Alkinen

Stöchiometrische Umsetzungen von 40 mit substituierten Acetylenen sind nicht nur durch milde Reaktionsbedingungen charakterisiert, sondern im Unterschied zu Umsetzungen von $CpCo(C_2H_4)_2$ mit Alkinen auch dadurch, daß als Produkte nur zwei Typen von Verbindungen entstehen.

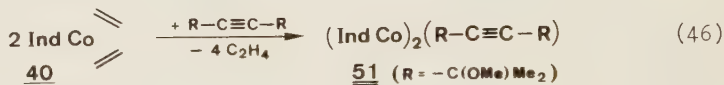


Tolan und Hexafluoracetylen reagieren mit $IndCo(C_2H_4)_2$ in Et_2O schon unterhalb $0^\circ C$ zu den Cyclohexadien-Komplexen 48 und 49 (Ausbeuten 70-80%). Wie aus den 1H -NMR-Spektren von 48 hervorgeht, ist die Rotation der beiden inneren am Cyclohexadienring gebundenen Phenylgruppen bei $20^\circ C$ eingefroren.

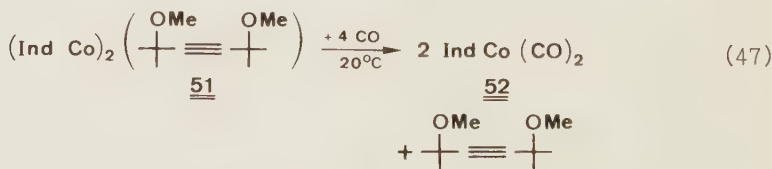
Setzt man 40 bei $-30^\circ C$ in Tetrahydrofuran mit 2-Butin um und trennt anschließend die Reaktionsprodukte säulenchromatographisch auf, kann der mit 48 und 49 isostrukturelle Komplex 50 in einer Ausbeute von 30% isoliert werden [Gl.(45)]. Diese Verbindung ist bezüglich einer Butin-Cyclotrimerisation bei $20^\circ C$ katalytisch inaktiv. Versetzt man andererseits eine Aufschlammung von 40 in Pentan bei $0^\circ C$ mit Butin im Überschuß, so entsteht Cobalt-katalysiert Hexamethylbenzol (Umsatz 100 Butin/Co.h). Demnach spielt es eine entscheidende Rolle, ob 40 zunächst bei tiefer Temperatur mit dem Substrat Butin "inkubiert" wird, was zur Bildung des bei $20^\circ C$ katalytisch inaktiven Komplexes 50 führt, oder ob bei höherer Temperatur beide Ethenliganden durch

2-Butin verdrängt werden, woraus eine Cobaltverbindung mit einer $(C_9H_7)Co$ -Einheit entsteht, die bei $0^\circ C$ katalytisch aktiv ist.

Die Strukturen der aus 40 und Tolan, Hexafluorbutin und 2-Butin entstehenden Komplexe 48, 49 und 50 werden also, wie bei Umsetzungen von $CpCo(C_2H_4)_2$ mit diesen Alkinen (vergleiche 2.3.4.), nicht durch die elektronischen Eigenschaften der Substituenten an der C-C-Dreifachbindung der Alkine bestimmt (vergleiche 2.3.4.), sondern durch deren sterische Eigenschaften. Dementsprechend entsteht auch in Analogie zu Gl.(32) (Abschnitt 2.3.4.) aus zwei Äquivalenten $IndCo(C_2H_4)_2$ und einem Mol $(MeO)Me_2CCCCMe_2(OMe)$ bei $20^\circ C$ der Zweikernkomplex 51 (Ausbeute 76%).



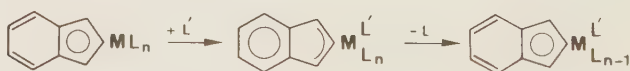
Der tiefviolette Komplex 51 wird im Unterschied zur analogen Cyclopentadienylverbindung bei $20^\circ C$ durch Kohlenmonoxid (1 bar) in eine Halbsandwichcobaltcarbonyl-Verbindung überführt. Es entsteht hellgelbes Indenylcobaltdicarbonyl 52⁵⁴⁾, das auch aus 40 und CO hergestellt werden kann (Ausbeute 90%).



halb von 12 Stunden freigesetzt werden. Es handelt sich also bei der in Schema 7 wiedergegebenen Reaktionsfolge um eine stöchiometrische Synthese von 1,3-Cyclohexadien aus Ethen und Acetylen: Der C_6H_8 -Aufbau beginnt wahrscheinlich mit der Anbindung von Ethen an Cobalt (Synthese von 40), der sich der Ringschluß eines Ethenmoleküls mit zwei C_2H_2 -Molekülen zu einem komplexgebundenen Cyclohexadien-Molekül anschließt. Durch CO wird dieses Dien verdrängt, womit freies Cyclohexadien und $(C_6H_7)Co(CO)_2$ entstehen.

Die Metall-induzierte Cyclocotrimerisation des einfachsten Olefins mit dem einfachsten Alkin wurde bisher in der Literatur nicht beschrieben.

BASOLO et al. konnten am Beispiel von $CpMn(CO)_3$ und $IndMn(CO)_3$ zeigen, daß sich bei Fünfringligand-Übergangsmetallcarbonylen die Geschwindigkeit der Verdrängung der CO-Liganden durch andere Moleküle drastisch erhöht, wenn der C_5H_5 -Ring gegen einen C_9H_7 -Liganden ausgetauscht wird 55). Zurückgeführt wird dies in Analogie zu vergleichbaren Substitutionsreaktionen am Indenylrhodiumrumpf⁵⁶⁾ auf eine Stabilisierung allylischer Zwischenstufen (Schema 8), die durch einen Platzwechsel (slippage) des Zentralatoms, d.h. durch Veränderung der Bindungsbeziehung zwischen Übergangsmetallatom und Indenylring zustandekommt ($\eta^5 \rightarrow \eta^3$).



Schema 8. Verdrängung eines in Halbsandwichkomplexen mit Indenyl-liganden gebundenen Liganden L durch L' .

Die Eigenschaften der in diesem Kapitel beschriebenen Indenylcobalt-komplexe, insbesondere die Verdrängung eines 1,3-Diens durch Kohlen-

monoxid unter sehr milden Bedingungen, können ebenfalls auf dieses Phänomen zurückgeführt werden.

4. Synthesen mit Alkalimetall-Olefin-Cobaltaten(-I)

4.1. Übersicht bekannter Reaktionen von $M_A[Co(cod)_2]$

Die Methode der REDUKTIVEN ABLÖSUNG von Fünfringliganden eröffnet, wie in den vorangehenden Abschnitten dargelegt, den Zugang zu einer ganzen Reihe auch neuer Halbsandwichkomplexe des Cobalts mit olefinischen Liganden, die auf anderen Wegen bisher nicht oder nur mit großem Aufwand zu erhalten sind. Sie hat als Synthesemethode die präparativen Möglichkeiten zur Darstellung von Stammverbindungen dieser Verbindungsklasse entscheidend bereichert und stellt eine wertvolle Ergänzung zu schon bekannten Verfahren dar^{10,11}).

Bisher ausschließlich durch REDUKTIVE CP-ABLÖSUNG darstellen lassen sich die als Produkte des Totalabbaus von Cobaltocen anfallenden Alkalimetall-Olefin-Cobaltate(-I). Hier ist dieser Syntheseweg nicht die Methode der Wahl, sondern nach wie vor exklusiver Zugang.

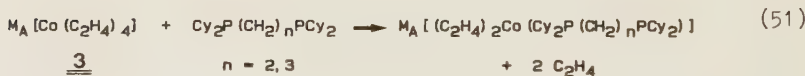
Bemühungen, diese elektronenreichen Cobalt-Olefin-Verbindungen für Synthesen zu nutzen, waren in der Vergangenheit nur in einigen wenigen Fällen erfolgreich (Gl.49-54). Mit Ausnahme von Gl.(54) verlaufen alle aufgeführten Reaktionen unter Erhalt der formalen Oxidationsstufe des Cobaltatoms. Versuche, Olefincobaltate z.B. durch Umsetzung mit Halogenen oder RX-Verbindungen in neue Cobaltkomplexe zu überführen, führten in keinem Fall zu isolierbaren Produkten^{8,57}).

1. Verdrängungsreaktionen 2. 7. 8)

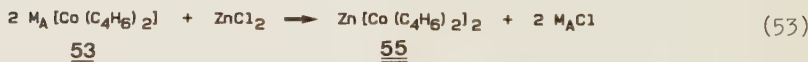
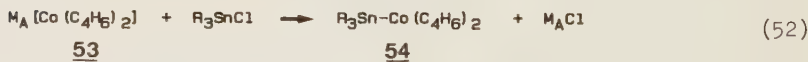


Olefin = 1,5-COD, Butadien

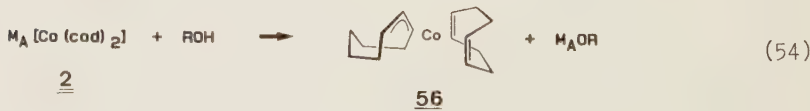
2 53



2. Metathetische Reaktionen 7)



3. Protolyse 57)

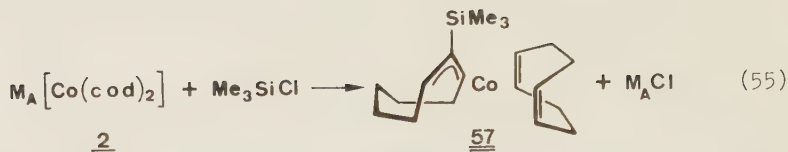


4.2. Reaktionen von Alkalimetallbis(cyclooctadien)cobalt(-I) mit Elektrophilen

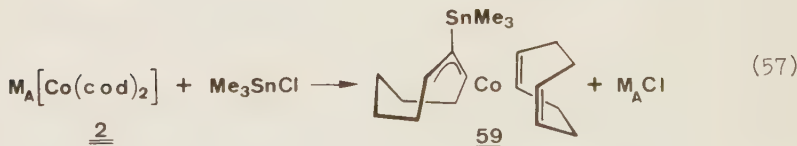
Die Stärke der Metall-Olefin-Bindungen in Alkalimetall-Olefin-Cobaltaten(-I) sollte in Analogie zu den isoelektronischen Ni(0)-Olefin-Komplexen maßgeblich von der Wechselwirkung besetzter Cobaltorbitale mit unbesetzten Orbitalen der Olefinliganden bestimmt sein⁵⁸⁾. Diese besonderen Bindungsverhältnisse sind von entscheidender Bedeutung für das reaktive Verhalten von $M_A[Co(cod)_2]$ (2) und $M_A[Co(C_2H_4)_4]$ (3). Sowohl das Cobaltatom als auch die komplexgebundenen Kohlenstoffatome der olefinischen Liganden bieten als elektronenreiche Zentren die Voraussetzungen für Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien. Im folgenden werden Umsetzungen von 2 mit Organohauptgruppenelementhalogenverbindungen EX (E = R_n; E = B, C, Si, Ge, Sn, P, S, Se) beschrieben.

4.2.1. exo-Angriff von Elektrophilen an komplexgebundenem 1,5-Cyclooctadien

Zu Beginn der Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit war bekannt, daß die Umsetzung von 2 mit dem einfachsten Elektrophil, dem Proton, nach Gl.(54) (Abschnitt 4.1.) in nahezu quantitativer Ausbeute zu (η^3 -Cyclooctenyl)(1,5-cyclooctadien)cobalt (56) führt⁵⁹⁾. Setzt man 2 bei 0°C in THF mit Me₃SiCl um, läßt sich in über 80%iger Ausbeute ebenfalls eine Cyclooctenylverbindung isolieren. Wie aus ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen hervorgegangen ist, befindet sich in 57 die Me₃Si-Gruppe am innenständigen C-Atom der Allyl-Einheit des Cyclooctenylliganden (NMR-Daten siehe 7.4.1.1.).



Analog können aus 2 und Me_3GeCl oder Me_3SnCl Cobalt(I)-Komplexe hergestellt werden, die mit 57 isostrukturell sind und anstelle einer Trimethylsilylgruppe eine Me_3Ge - bzw. Me_3Sn -Gruppe enthalten (58, 59; Ausbeuten 51% bzw. 40%).



Ein weiteres bei Umsetzung von 2 mit Me_3SnCl entstehendes Produkt ist der 18e-Halbsandwichkomplex $\text{C}_8\text{H}_9\text{CoC}_8\text{H}_{12}$ ⁶⁰⁾ (siehe auch 4.3.), den man aber in nur geringer Menge erhält, wenn von den Alkalimetall-bis(cyclooctadien)cobaltaten 2 die Lithiumverbindung $\text{Li}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ mit Me_3SnCl zur Reaktion gebracht wird. Die Komplexe 57, 58 und 59 fallen wie die Stammverbindung 56 in schwarzbraunen Kristallen an, die in allen organischen Lösungsmitteln ausgezeichnet löslich sind. Bemerkenswert ist, daß die ^{13}C -NMR-Signale der innenständigen und die Substituenten tragenden Allylkohlenstoffatome in 57, 58 und 59 im Vergleich zum entsprechenden Signal der Stammverbindung 56 um mehr als 10 ppm zu tieferem Feld verschoben sind.

Auch bei Einsatz von Et_2BCl als Reaktionspartner von 2 entsteht ein Cyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt-Komplex. Im Unterschied zu 57, 58 und 59 ist in dieser Cobalt-Bor-Verbindung 60 die Organohauptgruppenelement-Einheit jedoch am olefinischen Liganden gebunden.



Der in einer Ausbeute von ca. 70% isolierbare neue Cobalt-Bor-Komplex 60 kristallisiert wie 56 - 59 in Form schwarzer Kristalle und ist wie diese in Pentan bei 20°C außerordentlich gut löslich, weist jedoch eine geringere thermische Stabilität als 56 - 59 auf. Lösungen von 60 zersetzen sich bei 20°C innerhalb kurzer Zeit unter Metallausscheidung.

Um festzustellen, ob die Et_2B -Gruppe als Substituent am olefinischen oder am allylischen Liganden gebunden ist, waren zweidimensionale ^{13}C -INADEQUATE-Messungen erforderlich⁶¹⁾. Eine bindende Wechselwirkung zwischen Bor und Cobalt, wie sie für den von K. FISCHER bzw. G. WILKE et al. dargestellten Bor-Nickel-Komplex 61 angenommen wird^{62,63)} (siehe Abb.7), konnte für 60 ^{11}B -NMR-spektroskopisch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Das ^{11}B -NMR-Signal der Nickelverbindung 61 erscheint bei ca. 0 ppm⁶³⁾. Es liegt damit in dem für Organoborverbindungen mit tetrakoordinierten Boratomen charakteristischen Bereich⁶⁴⁾, während das entsprechende Signal für die Cobaltverbindung 60 (53,4 ppm) bei deutlich tieferem Feld beobachtet wird. Andererseits ergibt sich aus dem Vergleich mit den Daten von trigonalen Trialkylboranen ($\delta = 82\text{--}88$ ppm) und Dialkylvinylboranen (δ um 75 ppm)⁶⁴⁾, daß das Boratom in 60 zumindest zum

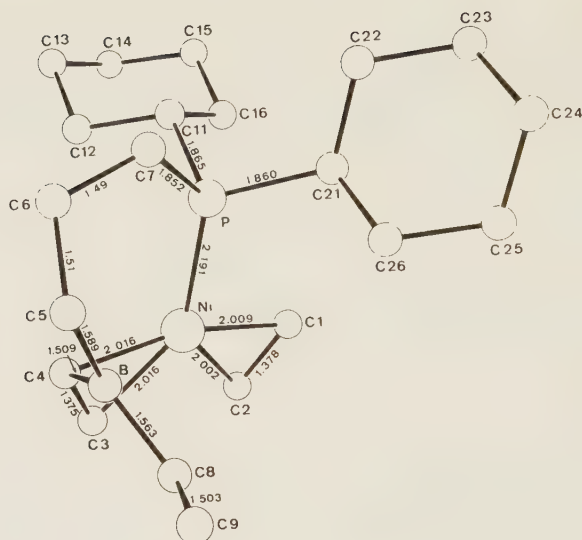
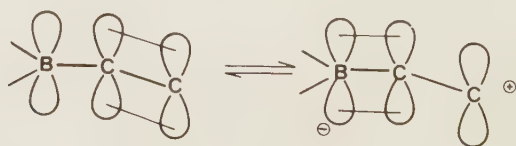


Abb.7. Struktur des Bor-Nickel-Komplexes 61 im Kristall^{62,63}).

Teil sein Elektronendefizit kompensieren kann, die Diethylborylgruppe in diesem Komplex also als elektronenanziehender Substituent wirkt. Auf Grund von Elektronegativitätsbetrachtungen muß die Et_2B -Gruppe gegenüber Kohlenstoff als elektropositiver eingestuft werden. Andererseits kann das Boratom aber auch, bedingt durch sein Elektronensextett, als ausgesprochener π -Akzeptor wirken (Schema 9).



Schema 9. Grenzstrukturen einer Borvinylgruppe in $\text{R}_2\text{B}(\text{C}_2\text{H}_3)$.

Nach HMO-Rechnungen von GOOD und RITTER kommt den entsprechenden B-C-Bindungen in freien Methylvinylboranen eine π -Bindungsordnung von 0,35 zu⁶⁵⁾.

Letztendlich läßt sich also für 60 eine Cobalt-Bor-Bindung nicht eindeutig nachweisen, doch deutet die Hochfeldverschiebung des ^{11}B -NMR-Signals um ca. 20 ppm gegenüber dem von Diethylvinylboran darauf hin, daß das Cobaltatom auf Bor möglicherweise gemäß Schema 10 über eine der zwei am Cobalt koordinierten Doppelbindungen einwirkt.



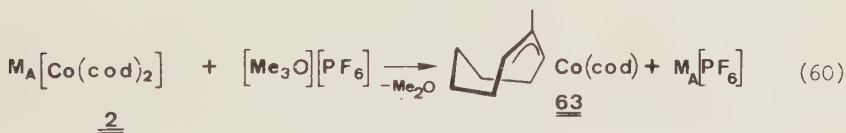
Schema 10.

Ungeachtet der nicht ganz klaren Bindungsverhältnisse in 60 ist für das reaktive Verhalten dieses borhaltigen Cobaltkomplexes von Bedeutung, daß mit dem Substituenten Et_2B eine Elektronenlücke und damit ein Reaktionszentrum eingeführt wurde, das als Lewis-Säure wirkt. Darauf wird an späterer Stelle noch einmal zurückzukommen sein (Abschn. 4.3.3.).

Umsetzungen von Diorganylhalogenphosphanen R_2PX ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_{11}$) mit 2 verlaufen ebenfalls unter Angriff am komplexgebundenen Cyclooctadien. Einmal mehr entstehen als Reaktionsprodukte Verbindungen mit einem Cyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt-Grundgerüst. Allerdings handelt es sich bei den Verbindungen 62, die chiral sind, um 18e-Komplexe, da die R_2P -Gruppen zusätzlich noch an Cobalt fixiert sind [Gl.(59)].

orthogonal zur Ebene C_9, C_{10}, C_{11} . Der als Diolefin gebundene Achtring hat im Vergleich zum COD-Liganden in 56⁶⁷⁾ gegenüber dem Cyclooctenyl-liganden eine Drehung um ca. 45° erfahren. Die Bindungsabstände zwischen den C-Atomen der Allyleinheit des $\eta^3-C_8H_{13}$ -Liganden ($C_9C_{10} = 1,407(7) \text{ \AA}$, $C_{10}C_{11} = 1,385(7) \text{ \AA}$), zwischen C_1 und C_2 ($1,386(6) \text{ \AA}$) und C_5 und C_6 ($1,414(8) \text{ \AA}$) sowie zwischen Cobalt- und Phosphoratom ($2,232(1) \text{ \AA}$) liegen im erwarteten Bereich.

Wie in der Vergangenheit mehrfach gezeigt wurde^{8,57)}, gelingt die Einführung von Alkylgruppen in 56 durch Reaktion von $M_A[Co(cod)_2]$ mit organischen Elektrophilen (RX-Verbindungen) nicht. Es wurde daher 2 mit einem Meerwein-Salz⁶⁸⁾ umgesetzt.



Hauptprodukt ist eine Verbindung mit der Molmasse 290 (massenspektroskopisch), bei der es sich in Analogie zu den Komplexen 57 - 59 um die Verbindung 63, d.h. um η^3 -Methylcyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt handeln dürfte. Da 63 durch Cobaltverbindungen verunreinigt ist, die wahrscheinlich aus 2 durch Hydridabstraktion entstehen, war es leider nicht möglich, die Struktur mit Hilfe der NMR-Spektroskopie eindeutig zu bestimmen.

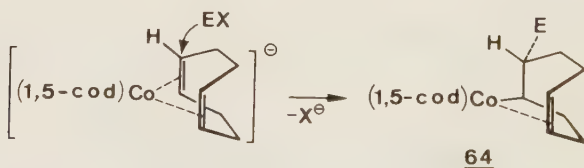
Schließlich sei noch angemerkt, daß aus 2 und Elektrophilen der Chalkogengruppe wie C_6H_5SeBr oder CF_3SCl keine definierten Cobaltkomplexe hergestellt werden konnten.

Faßt man die Ergebnisse der Umsetzungen nach Gl.(55) bis (58) zusammen, so ergeben sich die folgende Gemeinsamkeiten:

- 1) Oxidation des zentralen Cobaltatoms von Co(-I) nach Co(I)
- 2) Anbindung der Organoelement-Einheit an ein Ringkohlenstoffatom und Umwandlung eines olefinischen Achtringliganden in einen Cyclooctenylliganden

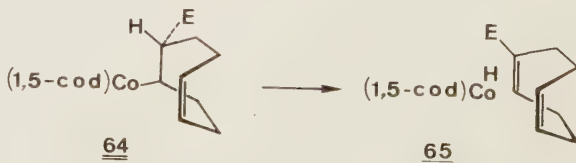
Während die Et_2B -Gruppe und die R_2P -Einheiten als Substituenten am Olefinliganden fixiert werden, erfolgt die Anbindung der Me_3Si -, Me_3Ge - und Me_3Sn -Gruppe sowie wahrscheinlich auch die der Methylgruppe am innenständigen Kohlenstoffatom der Allyleinheit vom Cyclooctenylliganden.

Höchst wahrscheinlich werden alle Reaktionen gemäß Gl.(55)-(59) vom exo-Angriff⁶⁹⁾ des jeweiligen Elektrophils am komplexgebundenen Cyclooctadien eingeleitet (Schema 11).



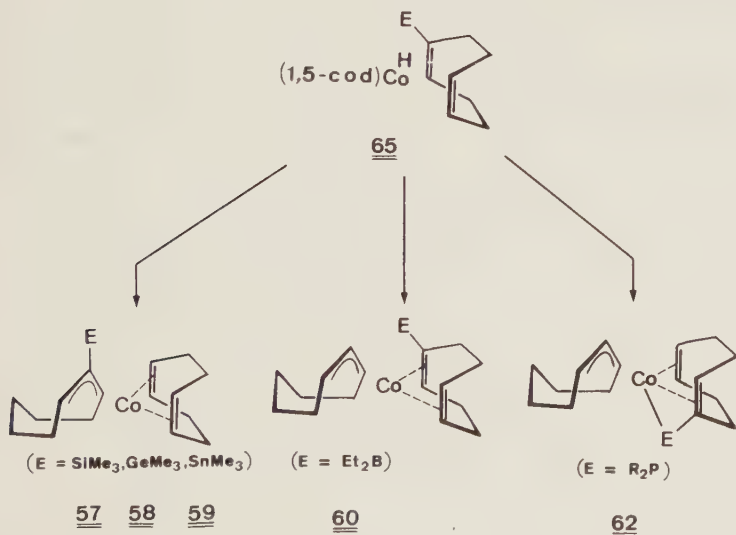
Schema 11.

Nur so ist nämlich gewährleistet, daß in einem folgenden Schritt durch β -H-Eliminierung eine komplexgebundene Doppelbindung entsteht, an der sich als Substituent die jeweils eingeführte Organoelement-Einheit befindet (Schema 12).



Schema 12.

Die sich daran anschließende Isomerisierung von 65 (wiederholte H-Addition und Abstraktion) ist sodann maßgeblich durch den steuernden Einfluß des eingeführten Substituenten E bestimmt (Schema 13). Elektronenanziehende Substituenten (Et_2B) am Olefinkohlenstoff senken die energetische Lage des π - und π^* -Molekülorbitals ab⁷⁰⁾, was zu einem erhöhten Ladungsfluß vom Cobalt auf das Olefin und somit einer stärkeren Bindung führen sollte. Elektronendrückende Substituenten am innenständigen C-Atom der Allyl-Einheit verstärken ebenfalls die Bindungsbeziehung zwischen dem Allylliganden und dem Cobaltatom, wie aus der geringeren Stabilität von Allylmetallverbindungen im Vergleich zu den entsprechenden Methallyl-Verbindungen abgeleitet werden kann⁷¹⁾.



Schema 13.

Es handelt sich sehr wahrscheinlich um thermodynamisch kontrollierte Reaktionen und Produkte. Als Beleg hierfür sei die bei 80°C erfolgende

Isomerisierung des mit 64 isostrukturellen und bei 20°C kinetisch stabilen 16e-Cyclooctenyl-Nickelkomplexes $C_8H_{13}Ni(acac)$ (66) angeführt⁷²⁾ [Gl.(61)].



Die Frage, ob der für die Bildung von 57 - 60 diskutierte Reaktionsverlauf auch für die Phosphankomplexe 62a und b Gültigkeit besitzt, läßt sich nicht ohne weiteres beantworten. Denn sowohl koordinativ gesättigte als auch ungesättigte Cobalt-Olefin-Komplexe weisen eine hohe Affinität zu Phosphanen auf, so daß es sehr wahrscheinlich schon auf der Zwischenstufe vom Typ 65 zur Anbindung des Phosphoratoms an Cobalt kommt. Dies hätte zur Folge, daß nachfolgende Isomerisierungsschritte an cobalthaltigen Zwischenstufen ablaufen, in denen eine Koordinationsstelle des Cobalts immer durch Phosphor belegt ist.

Vergleichbare Reaktionen von Organohauptgruppenelementhalogenverbindungen mit dem isoelektronischen Bis(1,5-cyclooctadien)nickel(0) wurden bisher nicht beschrieben. Schon lange bekannt sind dagegen Umsetzungen, bei denen sich eine Organohalogenverbindung oxidativ an das Übergangsmetallatom addiert^{72,73)} [z.B. nach Gl.(62)].



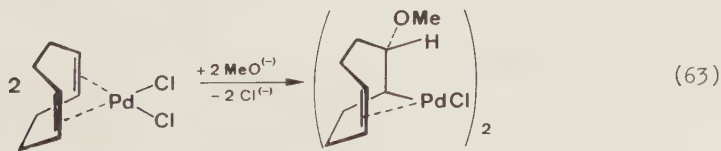
Charakteristika von Reaktionen dieser Art sind die Verdrängung der Olefinliganden und damit der Angriff des halogenhaltigen Reaktanten am

Übergangsmetallatom unter Oxidation desselben.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen von Alkalimetallbis-(cyclooctadien)cobaltaten unterscheiden sich von diesen OXIDATIVEN ADDITIONEN in wesentlichen Punkten. So greift das Elektrophil nicht am Metall, sondern am Olefinliganden an, wobei nicht die in den primär nach Schema 11 gebildeten Komplexen 64 eingeführten Substituenten, sondern das vom Elektrophil angegriffene Kohlenstoffatom des komplexgebundenen Cyclooctadiens reduziert wird. Auch kommt es nicht zur Abspaltung olefinischer Liganden.

Da das Cobaltatom zwar oxidiert wird ($d^{10} \rightarrow d^8$), sich der eingeführte Substituent jedoch am Olefin addiert, sollen Reaktionen nach Gl.(55)-(60) als OXIDATIVE KUPPLUNGEN bezeichnet werden. Reaktionen dieses Typs, auch mit anderen Übergangsmetallen, sind in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

Bezüglich der Produkte am ehesten mit diesem neuen Reaktionstyp vergleichbar sind schon sehr lange bekannte Umsetzungen, bei denen komplexgebundene Doppelbindungen in Olefin-Metall-Kationen von Nucleophilen angegriffen werden. Beispiele hierfür sind Reaktionen von Palladium(II)- und Platin(II)-Olefin-Komplexen mit Alkoholat^{74,75}).

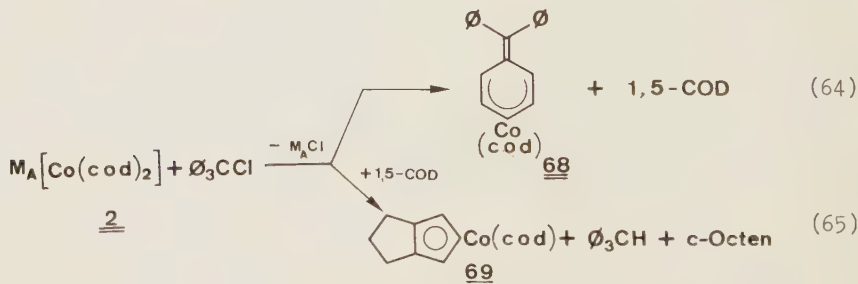


In diesen Palladium- und Platin-Komplexen sind die Metall-Olefin-Bindungen im Vergleich zu denen in Cobalt(I)-Olefin-Verbindungen eher durch die Wechselwirkung besetzter Olefinorbitale mit unbesetzten Metallorbitalen bestimmt. Dies muß zwangsläufig zu einer Elektronen-

verarmung der komplexgebundenen Kohlenstoffatome führen⁵⁸⁾ und damit zu einer Aktivierung bezüglich eines Angriffs durch Nucleophile. Reaktionen des Typs Gl.(63) nun umgekehrt als REDUKTIVE KUPPLUNGEN zu bezeichnen, wäre eine unrichtige Klassifizierung, da die Oxidationsstufen der Übergangsmetallatome erhalten bleiben.

4.2.2. Olefin-Cobaltate(-I) als Cobalt-Nucleophile

Im vorangegangenen Abschnitt wurden Reaktionen vorgestellt, bei denen an Cobalt komplexgebundenes Cyclooctadien von Elektrophilen angegriffen wird. Daß andererseits aber auch Olefin-Cobaltate als Cobalt-Nucleophile reagieren können, dies zeigen die bereits erwähnte Synthese von $R_3SnCo(C_4H_6)_2$ (54) und $Zn[Co(C_4H_6)_2]_2$ (55) nach Gl.(52) und (53) sowie die Umsetzung von 2 mit Tritylchlorid. Hauptprodukt ist hierbei η^5 -Tritylcobalt-1,5-cyclooctadien (Ausbeute 60%), aber auch eine geringe Menge Triphenylmethan sowie $C_8H_9CoC_8H_{12}$ ⁶⁰⁾ (siehe 4.3.1.) und Cycloocten konnten isoliert bzw. als solches identifiziert werden.



Das Tritylkation wirkt also nicht nur als Elektrophil gegenüber Cobalt, sondern in untergeordnetem Maße auch als ein Reagenz, das Hydridwasserstoff zu abstrahieren vermag. Nach Gl.(65) wird neben

Triphenylmethan zunächst $C_8H_{11}CoC_8H_{12}$ gebildet, das mit 1,5-COD gemäß der durch Schema 17 (siehe Kapitel 4.3.1.) wiedergegebenen Reaktionsfolge zu 69 und Cycloocten reagieren kann.

Für die neue Tritylcobalt(I)-Verbindung 68 waren auf Grund spektroskopischer Daten eine σ -Bindung zwischen Cobalt und der Tritylgruppe - für $Trityl_2Ni$ wurden σ -Bindungen zwischen Nickel und den Tritylgruppen vorgeschlagen⁷⁶⁾ - auszuschließen. Ein derartiger 14e-Komplex sollte darüberhinaus bei 20°C z.B. mit Pyridin oder dcpe unter Anlagerung zu einem 16e- oder 18e-Komplex reagieren, was ebenfalls nicht beobachtet wurde. Zu entscheiden war also zwischen den Strukturen I und II mit einem an Cobalt η^3 - bzw. η^5 -gebundenen Tritylliganden.

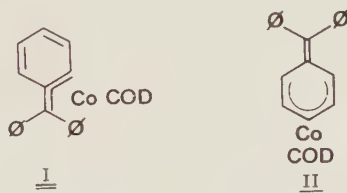
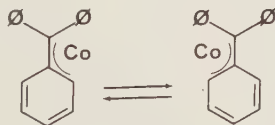


Abb.9.

Die Cobaltverbindung 68 weist sowohl bei 20°C als auch bei -30°C im ^{13}C -NMR-Spektrum neun Signale für die Tritylgruppe auf. Dieser Befund ist sowohl mit Struktur II als auch mit einem schnellen Austausch von I in Einklang (siehe Schema 14).

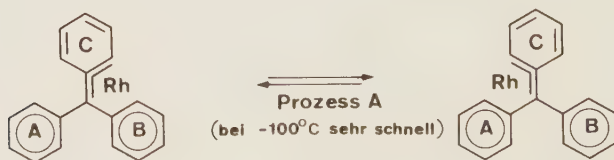


Schema 14.

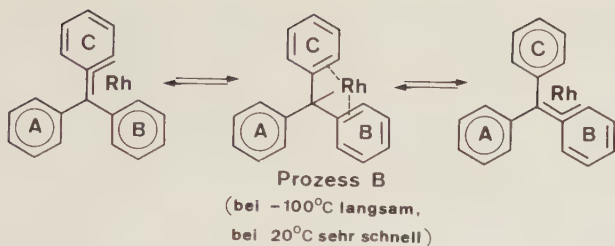
Die chemischen Verschiebungen der komplexgebundenen Kohlenstoffe werden bei 78,2 ppm, 83,5 ppm und 98,4 ppm gefunden, wobei jeweils die Kopplung mit einem Wasserstoffatom beobachtet wird. Das Intensitäts-

verhältnis dieser Signale (1:2:2) sowie ihre gleichmäßig hohe Entschirmung schließen einen Aufbau gemäß I zwar aus, können jedoch nicht als Beweis für II gelten, da auf Grund der NMR-Daten eine Wechselwirkung zwischen der *exo*-Doppelbindung und dem Metallatom nicht auszuschließen ist. Ab ca. -30°C wird eine Aufspaltung der beiden COD-Signale beobachtet, die auf das Einfrieren der Rotation der beiden am Cobalt gebundenen Liganden gegeneinander zurückzuführen ist.

Zum Vergleich wurde aus LiCPh_3 und $[(\text{cod})\text{RhCl}]_2$ ⁷⁷⁾ die zu 68 analoge Rhodiumverbindung 70 dargestellt⁷⁸⁾. Für Trityl(cyclooctadien)rhodium war eine Struktur entsprechend I zu erwarten, da bekannt ist, daß Rhodium(I) in Olefin-Komplexen eine 16e-Konfiguration bevorzugt. Tatsächlich zeigen die ^{13}C -NMR-Spektren von 70, daß selbst bei -100° noch immer ein schneller Platzwechsel des Metalls am Liganden Ph_3C gemäß A in Schema 15 abläuft. Die Signale der komplexgebundenen Kohlenstoffe werden mit 74,1 ppm, 110,2 ppm und 121,1 ppm (Intensitätsverhältnis 1:2:1) bei deutlich tieferem Feld als in 68 gefunden. Bei 20°C erscheinen im Spektrum nur noch 5 scharfe Signale für die Tritylgruppe (73,5 ppm, 124,5 ppm, 125,0 ppm, 130,2 ppm und 138,2 ppm), die auf einen zweiten Prozess hindeuten, bei dem alle Phenylgruppen äquilibrieren (B in Schema 15). Ein gleiches Verhalten zeigt im übrigen auch das von MAITLIS et. al.⁷⁹⁾ untersuchte η^3 -Tritylpalladiumacetylacetonat⁸⁰⁾.



Schema 15. Strukturdynamisches Verhalten von $(\text{Ph}_3\text{C})\text{Rh}(\text{cod})$ (70) in Lösung.



Schema 15. Fortsetzung.

Der Nachweis dafür, daß es sich bei 68 um einen 18e-Cobaltkomplex handelt, konnte schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse erbracht werden.

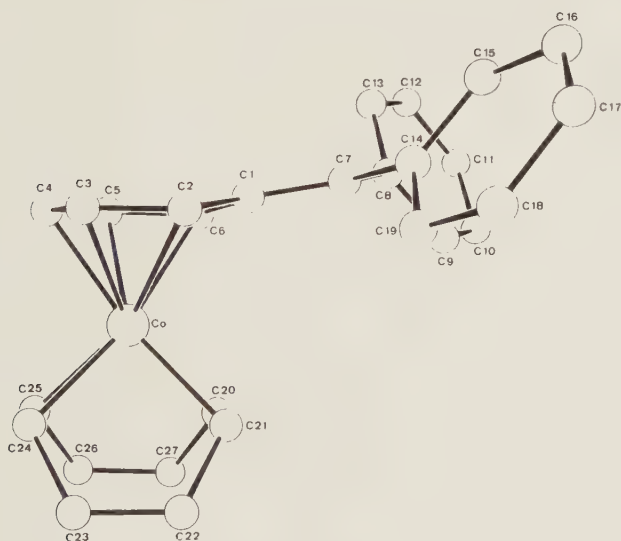


Abb.10. Struktur von $(\text{Ph}_3\text{C})\text{Co}(\text{cod})$ (68) im Kristall.

Der η^5 -gebundene Ph_3C -Ligand in 68 besetzt drei Koordinationsstellen des Metallatoms und entspricht in wesentlichen Merkmalen seines Auf-

baus dem des C_6H_7 -Liganden in $\eta^5-C_6H_7Codepe^{2,59)}$ und $\eta^5-C_6H_7Codcpm^{81)}$. Die an Cobalt gebundenen Kohlenstoffatome C_2 , C_3 , C_4 , C_5 und C_6 liegen in einer Ebene, und die Abstände C_2-C_3 , C_3-C_4 , C_4-C_5 und C_5-C_6 sind mit 1,384(3) Å, 1,408(4) Å, 1,405(4) Å und 1,401(4) Å nahezu identisch mit den entsprechenden C-C-Bindungsabständen in $\eta^5-C_6H_7Codepe$ (1,382(3) Å, 1,418(3) Å, 1,409(3) Å und 1,395(3) Å) und in $\eta^5-C_6H_7Codcpm$ (1,375(7) Å, 1,425(8) Å, 1,416(8) Å und 1,380(7) Å). Der Diederwinkel zwischen der Ebene C_2-C_6 und Ebene C_2, C_1, C_6 beträgt im $\eta^5-C_6H_7Codepe$ 41° . Dieser Wert ist charakteristisch für Cyclohexadienylübergangsmetallkomplexe, die ein sp^3 -hybridisiertes Kohlenstoffatom C_1 enthalten. Als Begründung für die Deformation des C_6 -Ringes wurden eine Umhybridisierung der Kohlenstoffe C_2 und C_8 (bessere Überlappung von Metall- und Ligandorbitalen), eine sterische Abstossung von gesättigtem Ringkohlenstoff und Metall sowie elektronische Effekte angeführt⁸²⁾. Im Unterschied zu $\eta^5-C_6H_7Codepe$ und $\eta^5-C_6H_7Codcpm$ beobachtet man für den entsprechenden Winkel in 68 nur einen Wert von 11° . Dieser deutlich kleinere Winkel kommt möglicherweise dadurch zustande, daß den oben genannten Einflüssen, die zu einer Deformation des C_6 -Ringes führen (Diederwinkel um 40°), die Tendenz des Dienylsystems C_2-C_6 entgegenwirkt, mit der Doppelbindung C_1, C_7 in Konjugation zu treten. Gegen eine derartige Wechselwirkung spricht allerdings der Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C_1 und C_7 , der mit 1,377 Å eine unbeeinflusste, normale C-C-Doppelbindung anzeigt. Nicht unerwähnt bleiben soll außerdem, daß für den Eisenkomplex ($\eta^5-C_6Me_5CH_2$)FeCp, der eine exo-Methylengruppe enthält, ein Diederwinkel von $32,6^\circ$ beobachtet wird^{82b)}. Dieser Wert liegt also deutlich über 11° , obwohl die Eisenverbindung alle Voraussetzungen für die oben diskutierten Konjugationseffekte bietet.

Im Gegensatz zur Rhodiumverbindung 70, in der der Tritylligand η^3 -gebunden vorliegt, bevorzugt das Cobalt also eine 18e-Konfiguration.

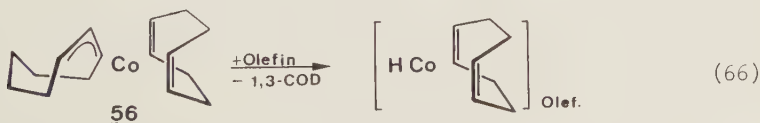
4.3. Reaktionen von (η^3 -Cyclooctenyl)cobalt(1,5-cyclooctadien) und seinen Derivaten

Im Abschnitt 4.2.1. wurde eine Reihe von Reaktionen behandelt, die erstmals die gezielte Synthese von Cyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt-Derivaten ermöglichen. Die Stammverbindung $C_8H_{13}CoC_8H_{12}$ (56) ist demgegenüber schon lange bekannt und hat sich in der Vergangenheit als geeigneter Ausgangsstoff zur Darstellung einer Vielfalt cobaltorganischer Verbindungen erwiesen^{32,60,67,83,84,85}).

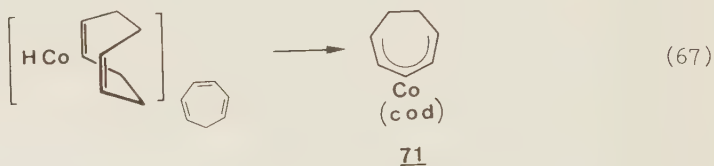
Im nachfolgenden Abschnitt soll der Versuch unternommen werden, Reaktionen von 56 mit Phosphanen, CO und ungesättigten Kohlenwasserstoffen nach mechanistischen Gesichtspunkten zu ordnen. Weiterhin soll aufgezeigt werden, welchen Einfluß in dieser Verbindung am olefinischen bzw. allylischen Liganden gebundene Substituenten auf den Verlauf derartiger Reaktionen haben.

4.3.1. Übertragungsreaktionen

Unter Übertragungsreaktionen sollen im folgenden solche Reaktionen verstanden werden, bei denen durch Abspaltung von 1,3-Dien aus Cyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt oder dessen Derivaten entstehende (1,5-Dien)CoH-Einheiten auf Olefine oder andere Komplexbildner übertragen werden. Das cobalthaltige Edukt geht dabei unter der Einwirkung des angreifenden Olefins formal in ein olefinassoziiertes 1,5-Diencobalthydrid über, z.B. nach Gl.(66) in olefinassoziiertes (1,5-cod)CoH.



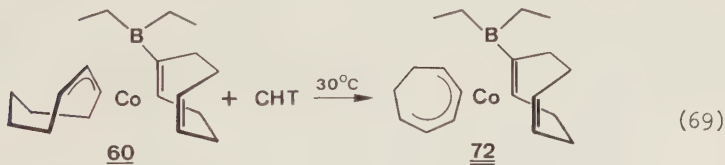
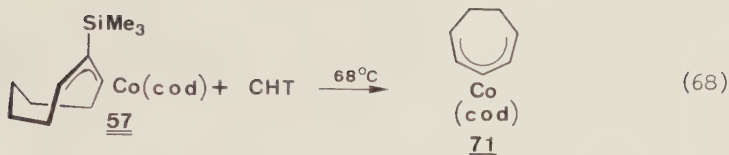
Handelt es sich bei der Ausgangsverbindung um 56 und wird diese durch ein Trien wie Cycloheptatrien angegriffen, so resultiert aus der Übertragung der (cod)CoH-Einheit auf dieses Olefin und dessen Hydrocobaltierung der stabile 18e-Komplex 71^{86,87}).



Eingehende kinetische Untersuchungen von OTSUKA und TAKETOMI haben gezeigt⁸⁶), daß die zu 71 führende Umsetzung von 56 mit Cycloheptatrien einem assoziativen Substitutionsmechanismus folgt.

Der aus 56 und Cycloheptatrien nach Gl.(66) und (67) entstehende Komplex 71 sowie die Freisetzung von 1,3-COD sind zwar mit dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf in Einklang, stellen für sich allein aber noch keinen Beweis desselben dar. An dieser Stelle konnten nun die Cyclooctenylcobalt-Komplexe $(\text{Me}_3\text{SiC}_8\text{H}_{12})\text{Co}(\text{cod})$ (57) und $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2)$ (60) weiterhelfen, da 57 und 60 als Derivate von 56 einen allylischen (57) bzw. einen olefinischen Liganden (60) enthalten, die beide durch Substituenten markiert sind.

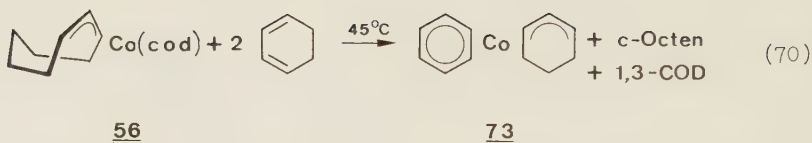
Tatsächlich führten dann Umsetzungen von 57 bzw. 60 mit Cycloheptatrien jeweils nur zu einem einzigen metallorganischen Produkt [Gl.(68) und (69)]. Während aus dem Trien und 57 der bekannte Cycloheptadienylkomplex 71 entstand (Ausbeute 55%), konnte mit 72 erstmals ein 18e-Komplex mit einem $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2$ -Liganden gewonnen werden (Ausbeute 55%).



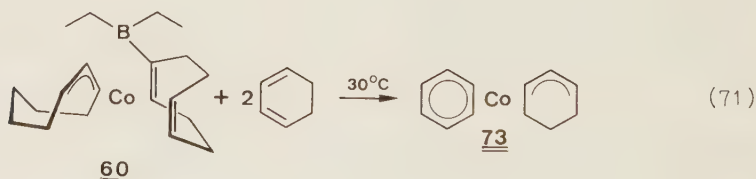
Hervorzuheben ist noch, daß der substituierte Cyclooctenylligand in 57 deutlich fester am Cobalt gebunden ist als der unsubstituierte in 60. Eine genauere Bestimmung der Reaktionstemperaturen hat gezeigt, daß die Umsetzung nach Gl.(68) erst ab ca. 70°C abläuft, während der Cobalt-Bor-Komplex 72 schon bei 30°C aus 60 dargestellt werden kann.

Verwendet man also zur Freisetzung der allylischen Achtringliganden in Form von 1,3-Dien Cycloheptatrien als Reaktionspartner von 56, 57 oder 60, so entstehen stabile 18e-Komplexe, die sich mit weiterem Trien nicht mehr umsetzen. Von Gl.(67), (68) und (69) zu unterscheiden sind Umsetzungen von 56, 57 oder 60 mit cyclischen 1,3-Dienen. Zwar entsteht in diesen Fällen wiederum 1,3-COD (bzw. ein Derivat dieses Olefins) sowie eine Enyl(cod)cobalt-Verbindung, wahrscheinlich tritt diese aber nur als Zwischenstufe auf, denn als 16e-Komplex kann sie mit einem zweiten Molekül Dien zu einem 18e-Komplex reagieren, der jeweils isoliert werden kann.

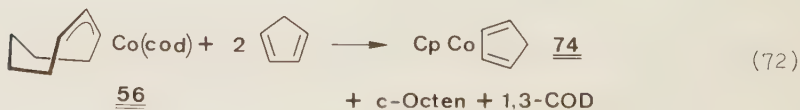
Ein Beispiel für eine solche Reaktionsfolge (siehe auch Schema 17) ist die Umsetzung von 56 mit 1,3-Cyclohexadien bei 45°C , die in hoher Ausbeute (90%) zum roten 18e-Komplex 73 führt [Gl.(70)]. Außerdem entstehen Cycloocten und 1,3-Cyclooctadien.



Der neue Cobaltkomplex 73, der im festen Zustand bei Raumtemperatur stabil ist, ist das erste Beispiel einer Cobaltverbindung mit einem η^6 -Arenliganden und einem η^3 -gebundenen Allylliganden. Verwendet man zur Synthese von 73 als Edukt den Cobalt-Bor-Komplex 60, so setzt sich dieser mit 1,3-Cyclohexadien bereits bei 30°C zu 73 um. Nicht so geeignet als cobaltorganischer Ausgangsstoff scheint dagegen die siliziumhaltige Verbindung 57 zu sein, die bis 65°C mit Cyclohexadien nicht reagiert.



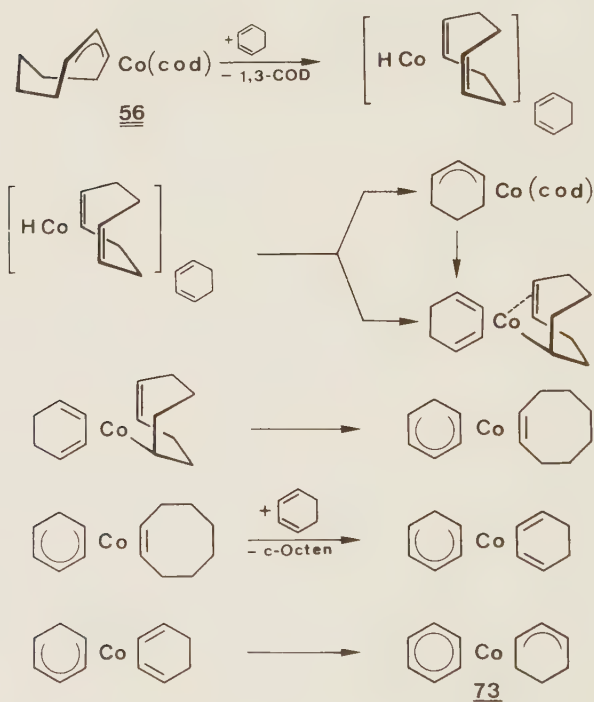
Auch bei Überführung von 56 mit Cyclopentadien in den Dienyl(dien)-cobalt-Komplex 74 werden je ein Äquivalent Cycloocten und 1,3-Cyclooctadien als weitere Reaktionsprodukte gefunden [Gl.(72)].



Und schließlich lassen sich auch Umsetzungen von 56^{60,83)}, 57 und 60 mit 1,5-Cyclooctadien in die Kategorie derjenigen Reaktionen einordnen, die durch die Freisetzung von 1,3-Cyclooctadien und Cycloocten charakterisiert sind. Im Verlauf dieser Reaktionen wird sowohl die

auf das angreifende Olefin eingeleitet werden, deren weiterer Verlauf dann aber durch die Abspaltung des zweiten Achtringliganden als Cycloocten sowie durch den Aufbau eines 5e-Dienylliganden bzw. 6e-Arenliganden gekennzeichnet ist.

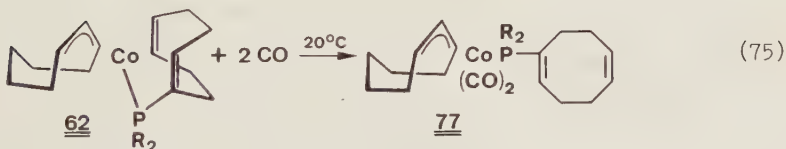
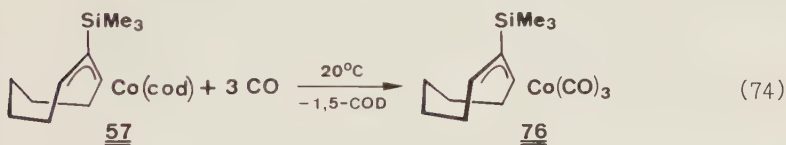
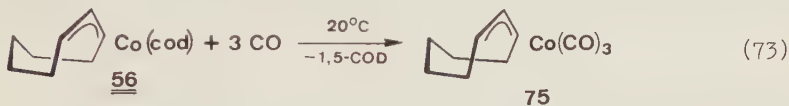
In Schema 17 ist am Beispiel der Umsetzung von 56 mit 1,3-Cyclohexadien eine Reaktionsfolge wiedergegeben, die den experimentellen Befunden Rechnung trägt.



Schema 17. Reaktion von 56 mit 1,3-Cyclohexadien, die in hoher Ausbeute zum Cobalt-Aren Komplex 73 führt.

4.3.2. Verdrängungsreaktionen

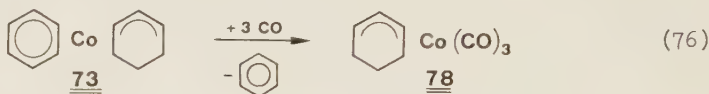
Der Nachweis olefinischer Liganden in Übergangsmetallkomplexen durch deren Verdrängung mit Kohlenmonoxid gehört zu den Standardmethoden der metallorganischen Analytik.



Ebenso wie 56^{85,88)} [Gl.(73)] reagiert auch 57 mit CO unter Abspaltung von 1,5-COD. Reaktionsprodukt ist der Tricarbonylcobaltkomplex 76 [Gl.(74)]. Demgegenüber konnte aus entsprechenden Reaktionsansätzen mit der Bor-Cobalt-Verbindung 60 kein definierter Cobaltcarbonylkomplex isoliert werden. Dies ist wahrscheinlich auf eine Spaltung der Bor-Kohlenstoff-Bindungen durch CO zurückzuführen, wie sie für Organoborverbindungen mit trigonalem Bor charakteristisch ist⁸⁹⁾.

Durch Reaktion der in Abschnitt 4.2. vorgestellten Cobalt-Phosphor-Komplexe 62 mit Kohlenmonoxid gelingt es nicht, die Liganden $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{PR}_2$ freizusetzen. Zwar werden mit CO die beiden Cobalt-Olefin-Bindungen gespalten, doch bleibt die $\text{R}_2\text{PC}_8\text{H}_{11}$ -Gruppe als Phosphanligand über Phosphor am Cobalt gebunden. Reaktionsprodukte sind dementsprechend die Komplexe 77 [Gl.(75)].

Die Aren-Cobaltverbindung 73 reagiert schon bei -40°C mit CO zum zitronengelben Komplex 78, der nur unterhalb 0°C stabil ist.



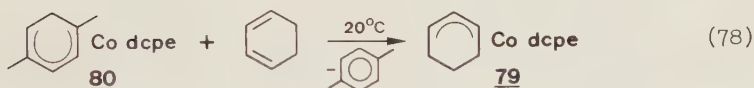
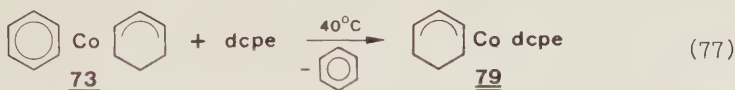
Ein strukturdynamisches Verhalten, wie es für den 16e-Komplex $\text{C}_6\text{H}_9\text{Co-dope}$ charakteristisch ist^{59,90}), zeigt der koordinativ gesättigte 18e-Komplex 78 nach Aussage der ^{13}C -NMR-Spektren erwartungsgemäß nicht.

Über Umsetzungen von $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{cod})$ (56) mit Phosphanen liegen zahlreiche Publikationen vor. So fanden ROSSI und SACCO, daß je nach Art des Phosphans und der Stöchiometrie der Reaktanten sowie in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen die Cobaltkomplexe $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoL}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoL}_3$ oder HCoL_4 entstehen^{66,11}). JONAS, KOEPE und PRIEMER konnten in den letzten Jahren aus 56 und Bisphosphanen, deren Phosphoratome raumerfüllende Cyclohexylgruppen tragen, Verbindungen des Typs $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Co}(\text{Cy}_2\text{P})_2(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1-4$) herstellen^{59,90,91}). Diese 16e-Komplexe, die thermisch erstaunlich stabil sind, können als Vorstufen für die Aren-Hydrocobaltierung oder als Katalysatoren für die Aren-Hydrierung eingesetzt werden^{2,90}).

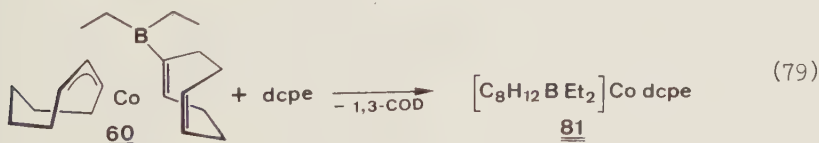
Der eine Trimethylsilylgruppe enthaltende Komplex 57 reagiert bei 20°C nicht mit $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$, setzt sich aber bei Raumtemperatur mit drei Äquivalenten PMe_3 zu $(\text{Me}_3\text{SiC}_8\text{H}_{12})\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ und $(\text{Me}_3\text{SiC}_8\text{H}_{12})\text{Co}(\text{PMe}_3)_3$ um. Noch reaktiver als PMe_3 ist $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{CH})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das mit 57 und 73 ebenso wie mit 56⁸⁴) glatt zu $\text{HCo}(\text{diphos})_2$ reagiert.

Setzt man 73 mit dope bei 40°C um [Gl.(77)], gelingt die Darstellung des bereits durch Hydrocobaltierung von Cyclohexadien mit dopeCoH-

Einheiten hergestellten Komplexes 79. Als Quelle der hierfür erforderlichen dcpeCoH -Einheiten hat sich von den hydrocobaltierten Aromaten hydrocobaltiertes *p*-Xylol 80 besonders bewährt^{59,90)} [Gl.(78)].

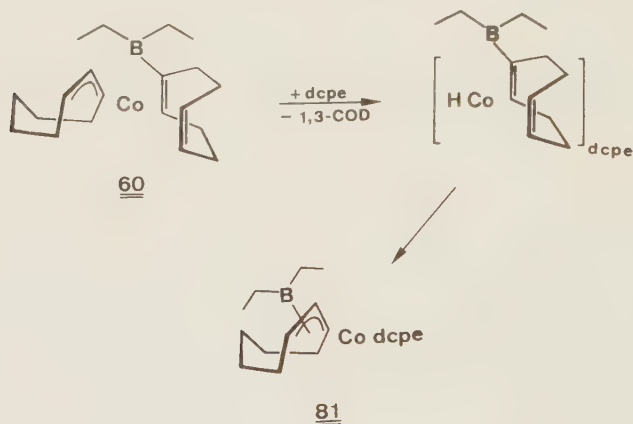


Die bisher geschilderten Verdrängungsreaktionen [Gl.(73)–(78)] nehmen allesamt einen erwartungsgemäßen Lauf: Die Bindungen zwischen Cobalt und den C–C-Doppelbindungen werden gespalten, und der Cycloalkenyl-ligand bleibt unverändert. Für Reaktionen der borhaltigen Cobaltverbindung 60 mit dcpe oder PMe_3 ist dies nicht mehr der Fall. Setzt man dcpe in Et_2O bei 20°C mit 60 um, so scheiden sich aus der anfangs klaren Lösung nach einigen Tagen dunkelgrüne Kristalle ab. Aus der Elementaranalyse und insbesondere aus dem Massenspektrum geht hervor, daß 81 die Zusammensetzung $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BEt}_2)\text{Co}(\text{dcpe})$ hat.



Wenn auch die exakte Struktur von 81 bislang nicht aufgeklärt werden konnte, so ist doch sicher, daß im Zuge der Bildung von 81 als zweites Reaktionsprodukt 1,3-Cyclooctadien entsteht. Dieser Befund läßt auf einen Reaktionsverlauf gemäß Schema 18 schließen, bei dem es unter der

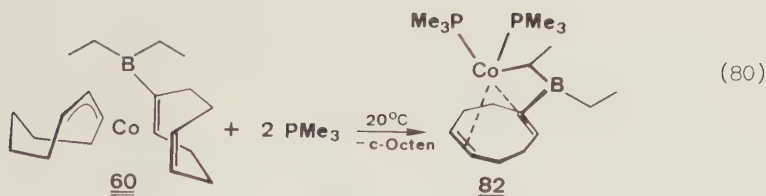
Einwirkung des Bisphosphans zunächst zur Abspaltung des Cyclooctenyl-
liganden in Form von 1,3-Cyclooctadien kommt und der sich der Übergang
des am Cobalt gebundenen H-Atoms auf den borhaltigen Achtringliganden
anschließt. Durch Isomerisierung der so gebildeten Cyclooctenylverbin-
dung (in Schema 18 nicht gezeigt) kann dann möglicherweise ein Gemisch
isomerer Cobaltverbindungen mit borhaltigen Allylliganden entstehen.



Schema 18.

Läßt man auf eine Lösung von 81 in n-Heptan bei 20°C Wasserstoff ein-
wirken, so erhält man $(\text{H}_2\text{Codcpe})_n^{2,59)}$. Verwendete man anstelle von
n-Heptan Benzol als Lösungsmittel, so entstand im Unterschied zur
Hydrogenolyse von $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Codcpe}$, die in Benzol als Lösungsmittel hydro-
cobaltiertes Benzol $(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Codcpe}^{2,59)}$ liefert, nicht diese
Cyclohexadienylverbindung, sondern wiederum der mehrkernige Hydrido-
cobaltkomplex $(\text{dcpeCoH}_2)_n$.

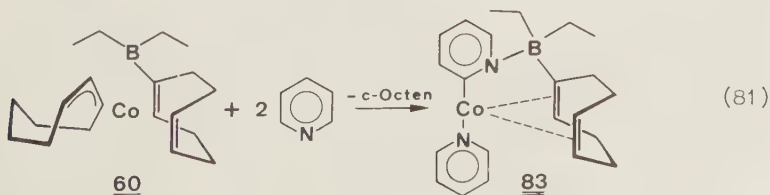
Zu einem völlig unerwarteten Produkt führte dann die Reaktion von 60
mit PMe_3 im Überschuß (Strukturaufklärung durch $^{13}\text{C-NMR}^{61)})$.



Besonders gekennzeichnet ist der in einer Ausbeute von 75% anfallende gelbe Komplex 82 durch den neuartigen 5e-Chelatliganden⁹²⁾ EtBCHCH₃-C₈H₁₁, der sich im übrigen auch auf einem anderen Weg aufbauen läßt (siehe nachfolgender Abschnitt 4.3.3.). Im Zuge der Bildung von 82 nach Gl.(80) wird also das α -C-Atom einer am Bor gebundenen Ethylgruppe durch Cobalt metalliert (Metallierungsreaktionen siehe^{92,93,94)}) und das nun nicht mehr am Kohlenstoff gebundene H-Atom zusammen mit dem C₈H₁₃-Liganden als Cycloocten (Ausbeute an C₈H₁₄ 99%) abgespalten (REDUKTIVE ELIMINIERUNG).

4.3.3. Reaktionen von (C₈H₁₃)Co(C₈H₁₁BEt₂) (60) mit Pyridin und Methylpyridin

Die besonderen Reaktivitätsmerkmale der Cobalt-Bor-Verbindung 60 geben sich auch dann zu erkennen, wenn 60 mit Pyridin oder 2-Methylpyridin umgesetzt wird. Während sich (C₈H₁₃)Co(cod) (56) und (C₈H₁₂SiMe₃)Co(cod) (57) bei 20°C in Pyridin unverändert lösen, reagiert die borhaltige Verbindung 60 schon bei tiefer Temperatur mit dieser Base zu 83.

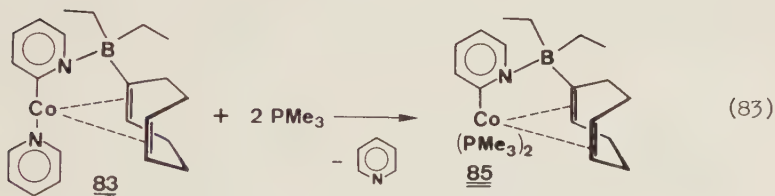
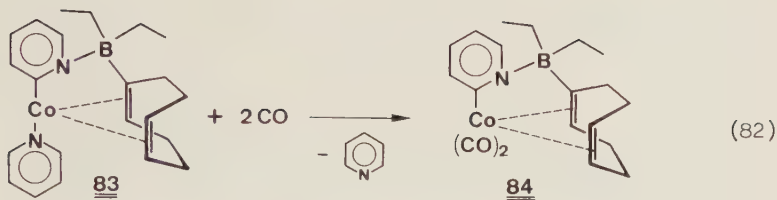


Die Struktur dieses ungewöhnlichen 16e-Komplexes wurde durch eingehende ^{13}C -NMR-Untersuchungen aufgeklärt, wozu auch die NMR-Daten (insbesondere aus 2D-INADEQUATE-Messungen) des aus 83 und CO hergestellten Komplexes 84 (s.u.) sowie die von 85 (s.u.) herangezogen wurden⁶¹).

Man kann sicherlich davon ausgehen, daß die Reaktion von 60 mit Pyridin mit der Anbindung eines Pyridinmoleküls über Stickstoff an Bor beginnt. Sodann wird das am Bor koordinierte Pyridin durch Cobalt ortho-metalliert, woraus eine Hydridocobalt(III)-Verbindung entsteht. Diese spaltet das am Metall gebundene Wasserstoffatom zusammen mit dem Cyclooctenylliganden im Sinne einer REDUKTIVE ELIMINIERUNG als Cycloocten ab. Außerdem muß es zur Anbindung eines zweiten Pyridinmoleküls an Cobalt kommen, da in 83 eine der Koordinationsstellen des Cobalts durch Pyridin belegt ist. Setzte man als Reaktant anstelle von Pyridin Deuteriopyridin ein, so konnte in quantitativer Ausbeute ein zu 88% monodeuteriertes Cycloocten nachgewiesen werden.

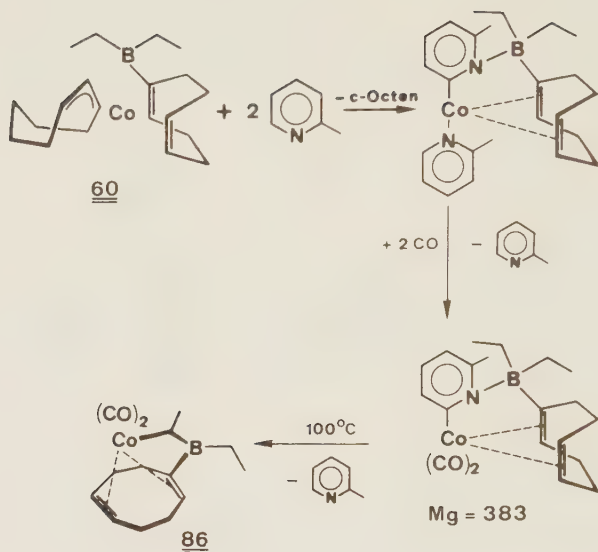
Mit 2,5-Dimethylpyridin und Trimethylamin setzt sich 60 nicht um. Der neue Cobaltkomplex 83 löst sich unverändert in Ethanol und anderen organischen Lösungsmitteln und reagiert auch bei 20°C nicht mit 1,5-Cyclooctadien, dafür aber mit Ethen (zur Reaktion von 83 mit Ethen siehe 4.3.4.).

Ebenso wie der nach Gl.(80) entstehende Komplex 82 enthält auch 83 einen ungewöhnlichen 5e-Chelatliganden. Die Bindungsbeziehung zwischen diesem Chelatliganden und Cobalt bleibt bestehen, wenn 83 bei 20°C mit CO oder PMe_3 im Überschuß umgesetzt wird. Verdrängt wird in beiden Fällen das am Cobalt über Stickstoff gebundene Pyridinmolekül, und die Produkte sind hellgelbes 84 (Ausbeute 88%) bzw. kirschrotes 85 (Ausbeute 69%), die anders als das 16e-Edukt 83 als koordinativ gesättigte 18e-Komplexe vorliegen [Gl.(82) bzw. (83)].



Versetzt man eine Lösung von 60 analog zu Gl.(81) zunächst mit 2-Methylpyridin und läßt auf eine Lösung des so erhaltenen Produktes bei Raumtemperatur analog Gl.(82) Kohlenmonoxid einwirken, so erhält man ein gelbes Öl, bei dem es sich nach Aussage des Massenspektrums um eine Verbindung mit dem Molgewicht 383 handelt. Die Thermolyse dieser Verbindung bei 100°C führt zu einem bei 20°C flüssigen Carbonylkomplex, der als 86 identifiziert wurde (siehe Schema 19).

In diesem letzten Reaktionsschritt entsteht also aus einer Cobalt-Bor-Verbindung, die ein tetrakoordiniertes und gegenüber CO unempfindliches Boratom enthält, das CO-sensitive Bortrialkyl 86. Das 2-Methylpyridin, von dem im ersten Reaktionsschritt zwei Äquivalente verbraucht werden und das anschließend wieder sukzessive freigesetzt wird, ermöglicht somit als Schutzgruppe die Synthese eines Cobalt-Bor-Komplexes (86), in dem am Cobalt gebundene Carbonylliganden und ein gegenüber freiem CO nicht inertes Boratom Teile einer stabilen Komplexverbindung sind.



Schema 19.

4.3.4. Katalytische Reaktionen mit $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2)$ (60)
und anderen Cobaltkomplexen als Katalysatorvorstufen

Der Komplex 83 wurde auf seine Eignung als Katalysatorvorstufe für die Umwandlung einfacher ungesättigter Verbindungen in oligomere Verbindungen überprüft. Er katalysiert die Cocyclisierung von Alkinen und Nitrilen zu Pyridin-Derivaten³⁴⁾, überführt Butadien bei ca. 100°C in für Cobaltkatalysatoren typische Gemische^{95,83)} aus 5-Methylheptatrien, Octatrien und Butadien-Trimeren und dimerisiert schon bei 20°C Ethen in hoher Effizienz ($\text{TON} = 4957$) und nahezu ausschließlich zu 1-Buten, cis- und trans-2-Buten (siehe Exp.Teil). Die Dimerisierung

von Propen war demgegenüber auch bei 100°C nicht zu beobachten. Die Oligomerisierung von Butadien und Acrylsäuremethylester (AME) führte zu den bekannten C₇-Estern⁸³⁾, während AME - auch in Gegenwart von Ethen - in Poly-AME überführt wurde.

Neben 83 wurden auch die Komplexe 57, 58, 59, 62b, 68 und 73 zur katalytischen Darstellung von Ethylpyridin aus Acetylen und Propionitril eingesetzt³⁴⁾. Tabelle 2 gibt einen Überblick über charakteristische Eckdaten dieser Reaktionen.

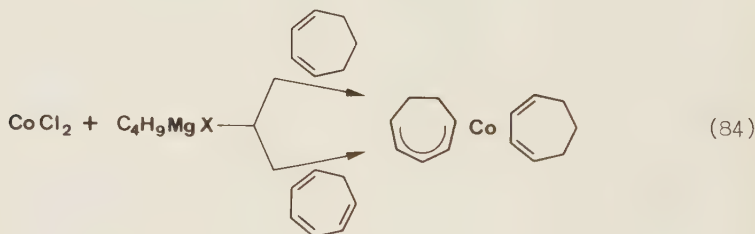
Tabelle 2. Katalytische Darstellung von Ethylpyridin mit Cobaltkatalysatoren.

Katalysatorvorstufe	Reaktionstemp. (in °C)	Produktverh. (Pyridin/Benzol)	TON _{Pyridin}
<u>83</u>	120 - 200	4,3	1404
<u>73</u>	bis 182	3,7	1217
<u>57</u>	150 - 200	4,3	865
<u>59</u>	120 - 190	3,7	846
<u>58</u>	bis 190	3,2	772
<u>62b</u>	bis 180	3,8	495
<u>68</u>	bis 180	1,6	230

Die Phosphankomplexe 62 können ebenfalls als Katalysatoren eingesetzt werden. Mit Wasserstoff reagiert 62b unter Abspaltung von Cyclooctan. Führt man die Reaktion mit Wasserstoff bei 20°C in Benzol durch, wird eine Hydrierung des Aromaten zu Cyclohexan beobachtet. Bei 80 bar H₂-Druck konnten so in 105 Tagen 384 C₆H₁₂/Co erhalten werden; dies entspricht 3,7 C₆H₁₂/Co·d.

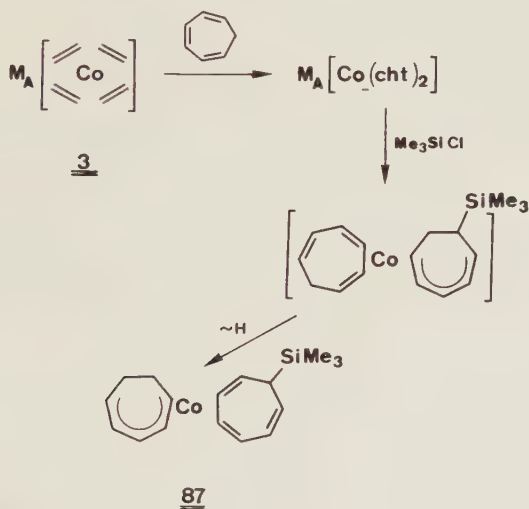
5. Die Oxidative Kupplung - ein ausbaufähiges Syntheseprinzip?

Wie aus Abschnitt 4. hervorgeht, stellt die Kupplung von Elektrophilen mit 1,5-Cyclooctadien-Cobaltaten(-I) einen effizienten Zugang zu Derivaten von Cyclooctenyl(cyclooctadien)cobalt (56) dar, die sich ebenfalls als Edukte für Synthesen eignen. Es wurde daher versucht, die Oxidative Kupplungsreaktion auf andere Olefine zu übertragen, wobei als Zielsystem das auf konventionellen Wegen nicht zugängliche Cycloheptadienyl(cycloheptatrien)cobalt(I) gewählt wurde. Aus CoCl_2 , Isopropylgrignard und Cycloheptadien oder Cycloheptatrien entsteht nämlich in beiden Fällen als Hauptprodukt das Cycloheptadienyl(cycloheptadien)cobalt⁹⁶).



Wie schon angedeutet, können alle vier in $\text{M}_A[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ gebundenen Ethen-Moleküle durch Olefine wie Butadien^{7,8}), 1,3-Cyclohexadien oder 1,5-Hexadien⁷⁸) verdrängt werden [vgl. Gl.(49)]. Die Isolierung der dabei entstehenden Cobalt(-I)-Olefin-Komplexe ist für anschließende Kupplungsreaktionen selbstverständlich nicht notwendig, da außer den Cobalt(-I)-Olefin-Komplexen nur noch Ethen entsteht. In Praxi ging man so vor, daß festes $\text{Li}(\text{tmeda})_2[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_4]$ bei 0°C mit vorgekühltem Cycloheptatrien versetzt wurde. Nach beendeter Ethenentwicklung fügte man Me_3SiCl zu und erhielt nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes in einer Ausbeute von 38% hellrote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_8)_2\text{SiMe}_3$. Eingehende ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen bei

Temperaturen zwischen -100°C und 37°C zeigten, daß es sich bei 87 um einen Cycloheptadienyl(cycloheptatrien)cobalt-Komplex handelt, bei dem die Me_3Si -Gruppe am olefinischen Liganden gebunden ist. Wie für aus $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (1) und Cycloheptatrien erhältliches Cyclopentadienyl-(cycloheptatrien)cobalt wird auch für gelöstes 87 bei 37°C die Äquilibrierung der komplexgebundenen Kohlenstoffatome beobachtet⁵³⁾.



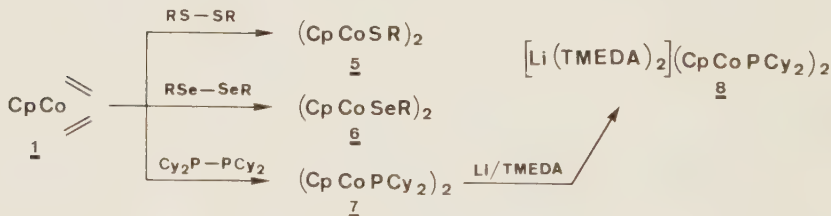
Schema 20.

Die Bildung von 87 erfordert in Analogie zu dem in Abschnitt 4. diskutierten Reaktionsverlauf die vorgeschaltete Generierung eines Cycloheptadienylzwischenkomplexes, in dem die Me_3Si -Gruppe am η^5 -gebundenen Liganden fixiert ist (siehe Schema 20). Im abschließenden Reaktionsschritt muß dann eine Wasserstoffübertragung von diesem cyclischen Dienylliganden auf das komplexgebundene Cycloheptatrien erfolgen.

6. Zusammenfassung

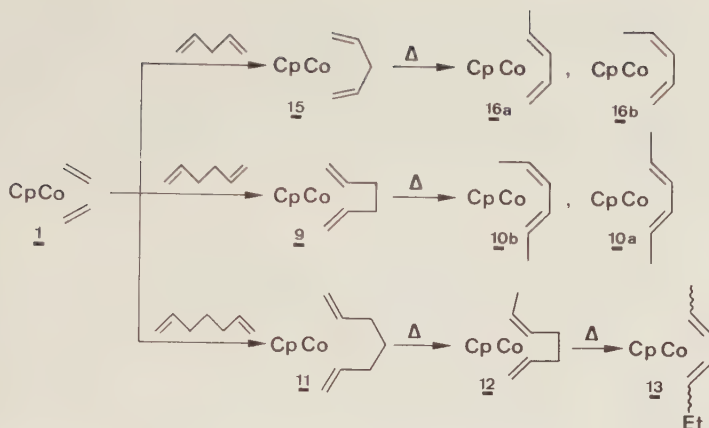
1) Bekannte Reaktionen des durch REDUKTIVE CP-ABLÖSUNG aus Cobaltocen, Kalium und Ethen zugänglichen Cyclopentadienylbis(ethen)cobalt (1) wurden nach Reaktionstypen geordnet und so in vier Klassen eingeteilt. Außerdem konnte 1, die Stammverbindung der Halbsandwich-cobalt-Olefin-Komplexe, für die Synthese einer Reihe neuer Organocobaltverbindungen genutzt werden.

1) Organodisulfane, -diselane und -diphosphane reagieren schon bei 20°C mit 1 zu den zweikernigen Cobalt(II)-Komplexen 5, 6 und 7.

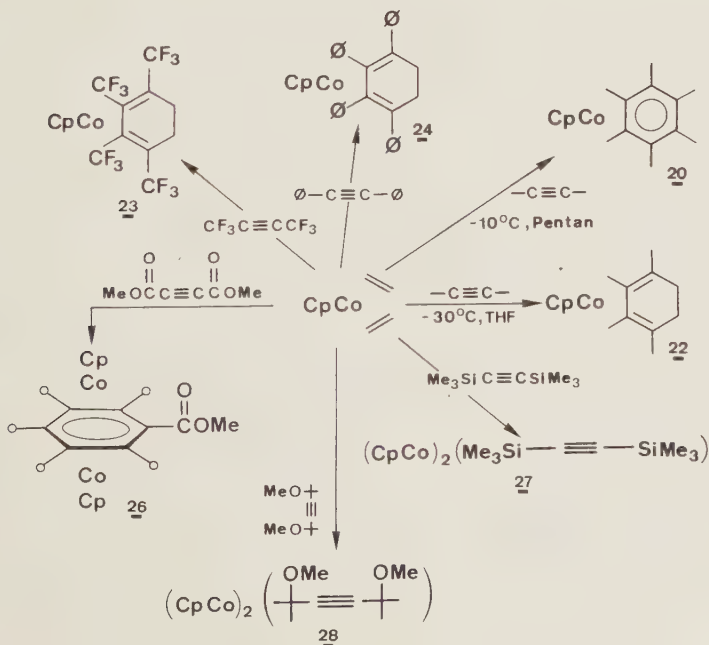


Verbindung 7 läßt sich zwar mit Lithium zu 8 reduzieren, die in 8 gebundenen Cp-Liganden können allerdings nicht durch Olefine in Form von LiCp verdrängt werden.

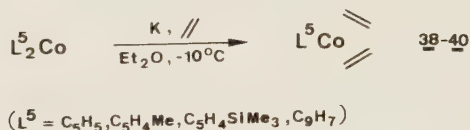
2) Umsetzungen von 1 mit 1,4-Pentadien, 1,5-Hexadien und 1,6-Heptadien führen zu thermolabilen Cyclopentadienylcobalt-Komplexen mit α,ω -Dienliganden (9, 11, 15), die bei 20°C innerhalb weniger Stunden (11, 15) oder erst im Verlauf von Monaten (9) in Verbindungen mit 1,3-Dienliganden übergehen (10, 13, 16).



3) Mit symmetrisch substituierten Acetylenen reagiert **1** schon unterhalb Raumtemperatur zu Cobalt(I)-Komplexen, die in Entstehungsweise und Struktur außerordentlich stark differieren können (**22** - **24** und **26** - **28**). Der Einfluß der Alkinsubstituenten auf den Reaktionsverlauf wird erörtert.

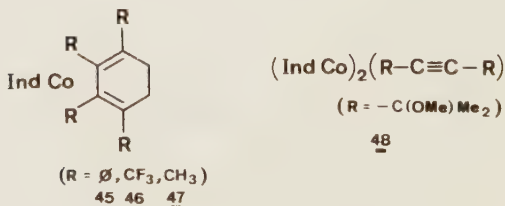


II) Die Methode der REDUKTIVEN CP-ABLÖSUNG konnte mit Erfolg auf Cobaltocen-Derivate übertragen werden. So wurden unter anderem erstmals die neuen Halbsandwichbis(ethen)cobalt-Komplexe 38 und 39 sowie Indenylbis(ethen)cobalt (40) hergestellt.

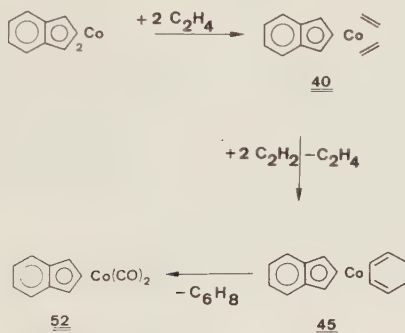


1) Ebenso wie $(C_5H_5)Co(C_2H_4)_2$ (1) die Darstellung nahezu beliebiger Cyclopentadienylcobalt-Olefin-Komplexe ermöglicht, eignet sich $(C_9H_7)Co(C_2H_4)_2$ (40) als Edukt zur Synthese von Indenylcobalt-Olefin-Verbindungen. Erwähnt seien die neuen Komplexe 41 - 43 und 45 - 47, die Butadien, Isopren, 2,3-Dimethylbutadien, 1,3-Cyclohexadien, Cycloheptatrien oder 1,5-Hexadien als olefinische Liganden enthalten.

2)a) Umsetzungen von $IndCo(C_2H_4)_2$ mit substituierten Acetylenen führen zu Cobaltverbindungen, in denen entweder zwei Alkinmoleküle und komplexgebundenes Ethen zu einem Cobalt-koordinierten Cyclohexadienliganden verknüpft sind (45, 46, 47) oder ein Alkinmolekül als Brücke zwischen zwei Indenylcobaltrümpfen fungiert (48).

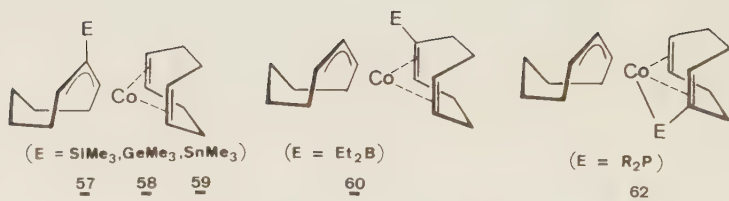


2)b) Der Ethenkomplex 40 reagiert mit Acetylen zum Dienkomplex 45. Der Olefinligand in diesem Cyclohexadiencobalt-Komplex läßt sich im Gegensatz zum $\text{CpCo}(\text{C}_6\text{H}_8)$ bei 20°C durch CO (1 bar) innerhalb weniger Stunden freisetzen.



Es handelt sich bei dieser Reaktionsfolge um die erste Übergangsmetall-induzierte Synthese von Cyclohexadien aus dem einfachsten Olefin (Ethen) und dem einfachsten Alkin (Acetylen).

III) 1) Erste Beispiele für den Angriff von Elektrophilen an komplexgebundenem Olefin (1,5-COD) konnten durch Umsetzung der durch Totalabbau von Cobaltocen zugänglichen Alkalimetall-Olefin-Cobaltate(-I) $\text{M}_A[\text{Co}(\text{cod})_2]$ (2) mit Organohauptgruppenelementhalogen-Verbindungen erbracht werden. Reaktionsprodukte sind Cyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt-Komplexe, in denen sich die Organoelement-Einheit als Substituent entweder am mittleren C-Atom der Allyl-Einheit (57, 58 und 59) oder an einem komplexgebundenen Kohlenstoff des Olefinliganden (60, 62) befindet.

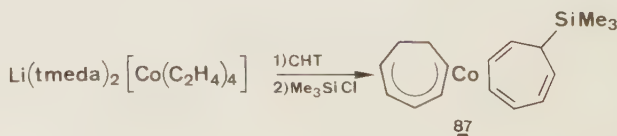


Ein wesentliches Merkmal dieser als OXIDATIVE KUPPLUNGEN bezeichneten Umsetzungen ist der exo-Angriff des jeweiligen Elektrophils am komplexgebundenen Kohlenstoff, dem sich Isomerisierungsschritte, die unter wiederholter Abstraktion und Addition von Wasserstoff verlaufen, anschließen.

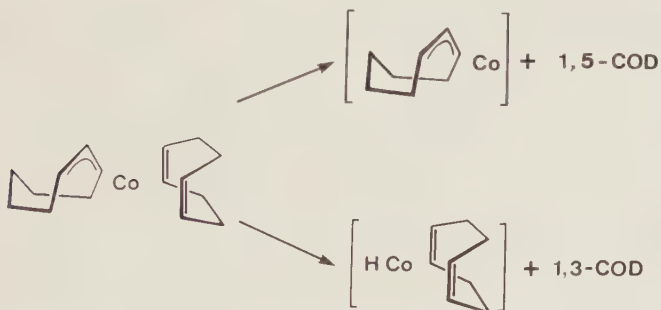
Die Struktur des 18e-Komplexes 62a wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

2) Gegenüber Tritylchlorid verhält sich M_A[Co(cod)₂] (2) als Cobalt-Nucleophil. Das Produkt η^5 -Trityl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (63), dessen Struktur im Kristall röntgenographisch aufgeklärt wurde, zeigt in Lösung im Unterschied zur Rhodiumverbindung η^3 -(Ph₃C)Rh(cod) (70) erst oberhalb -30°C ein strukturdynamisches Verhalten.

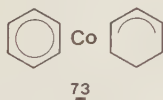
3) OXIDATIVE KUPPLUNGEN können ausgehend von M_A[Co(C₂H₄)₄] auch als Eintopfreaktionen durchgeführt werden. So gelingt z.B. auf diesem Weg die Synthese von Cycloheptadienyl(cycloheptatrien)cobalt-Komplexen wie 87.



4) Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß Reaktionen von $C_8H_{13}CoC_8H_{12}$ und seinen Derivaten mit Olefinen unter Beteiligung des Cyclooctenylliganden ablaufen (Übertragungsreaktionen; Abspaltung von 1,3-Dien), während Phosphane und CO den Olefinliganden verdrängen (Verdrängungsreaktionen; Freisetzung von 1,5-Dien).

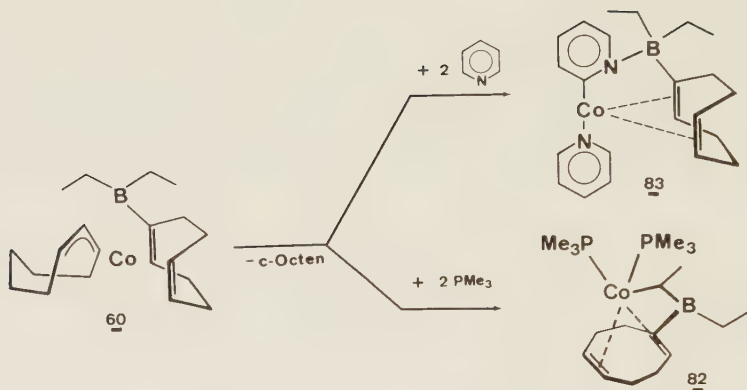


5) Aus 1,3-Cyclohexadien und $C_8H_{13}CoC_8H_{12}$ oder C_6H_8 und 60 kann $(\eta^6-C_6H_6)Co(\eta^3-C_6H_9)$, das erste Beispiel für eine $(\eta^6\text{-Aren})(\eta^3\text{-allyl})$ -cobalt-Verbindung, hergestellt werden.

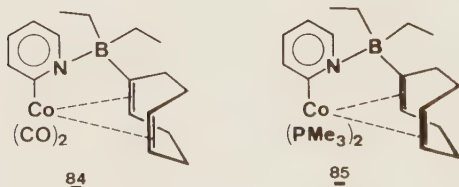


6) Die Reaktivität des koordinativ ungesättigten Cyclooctenylcobalt-Komplexes 60 ist maßgeblich durch die lewissaure Et_2B -Gruppe bestimmt.

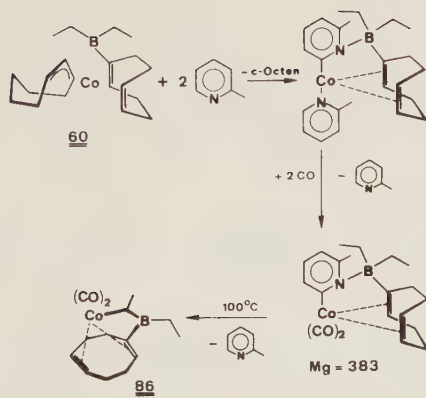
a) Aus 60 und PMe_3 bzw. Pyridin entstehen unter o-Metallierung und anschließender REDUKTIVER ELIMINIERUNG von Cycloocten Cobalt-Bor-Komplexe, die durch ungewöhnliche 5e-Chelatliganden charakterisiert sind (82, 83).



Das in 83 über Stickstoff am Cobalt gebundene Pyridinmolekül läßt sich durch PMe_3 oder CO verdrängen. Es entstehen die 18e-Komplexe 84 und 85.



b) Setzt man den Cobalt-Bor-Komplex 60 zunächst mit 2-Methylpyridin um und läßt auf das Reaktionsprodukt CO einwirken, so erhält man eine gelbe Carbonylverbindung, für die ein mit 84 analoger Aufbau anzunehmen ist. Durch Thermolyse läßt sich daraus 86 darstellen, in dem an Cobalt koordinierte Carbonylliganden und ein gegenüber freiem CO nicht inertes Boratom Teile einer stabilen Komplexverbindung sind.



7. Experimenteller Teil

Alle in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sämtliche Operationen wurden daher unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

7.0.1. Lösungsmittel und Ausgangsstoffe

Tetrahydrofuran, Ether, Pentan, Hexan und Toluol wurden über NaAlEt_4 vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Kalium-Legierung destilliert. TMEDA und Pyridine wurden über CaH_2 getrocknet und über LiAlH_4 destilliert.

Alle Olefine wie Butadien (Chemische Werke Hüls), 1,5-Hexadien, Cycloheptatrien (EGA) etc. sowie 2-Butin und Acetylen wurden über NaAlEt_4 getrocknet.

Ethen (Chemische Werke Hüls, metallorganisch gereinigt, reinst) und Kohlenmonoxid (BASF, 99,3% CO , 0,7% H_2) wurden direkt eingesetzt.

Lithiumsand wurde von der Firma Metallgesellschaft Frankfurt, Kaliumbarren von der Firma DEGUSSA bezogen. Kalium wurde in Form kleiner Kugeln eingesetzt, die durch kräftiges Rühren in Benzol bei 64°C erhalten werden können⁹⁾.

$\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ zur Synthese von Cobaltocen nach J.F. CORDES⁹⁷⁾ wurde von der Firma Marquardt GmbH bezogen.

Tolan (EGA), Hexafluor(2)butin (Bristol Organic Ltd.), Acetylendicarbonsäuredimethylester (Fluka), Bistrimethylsilylacetylen (Aldrich), Me_3SiCl (Bayer AG), Me_3GeCl , Me_3SnCl , diphos, Ph_2PCl (Ventron), Cy_2PH (Stream) und Tritylchlorid (EGA) wurden nach dem Entgasen ohne weitere

Reinigungsoperationen eingesetzt.

Die Darstellung von $\text{CpCo}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ^{7,9)}, Cy_2PLi ⁹⁸⁾, dcpe ⁹⁹⁾, P_2Cy_4 ⁹⁹⁾, PCy_3 ¹⁰⁰⁾, PMe_3 ¹⁰¹⁾ und 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhexin(3)¹⁰²⁾ erfolgte nach Literaturvorschriften. Herrn Seidel danke ich für die Überlassung von Et_2BCl ¹⁰³⁾.

7.0.2. Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor Dornis und Kolbe in Mülheim/Ruhr durchgeführt.

7.0.3. Spektroskopische Messungen

¹H-NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an einem Bruker WH 400-FT-Gerät bei 400,1 MHz, einem Bruker AM 200 bei 200,1 MHz oder einem Bruker WP 80 bei 80 MHz gemessen.

¹³C-NMR-Spektren wurden in 10 mm Röhrchen an einem Bruker WM 300 bei 75,4 MHz oder einem Bruker WH 400 bei 100,6 MHz aufgenommen.

³¹P-NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen an einem Bruker WP 80 bei 32,4 MHz, ¹¹B-NMR-Spektren an einem Bruker WM 300 bei 96,3 MHz vermessen. Die Proben wurden bei der jeweiligen Meßtemperatur unter Argon abgefüllt und die Meßröhrchen in allen Fällen abgeschmolzen.

IR-Spektren wurden von bei Meßtemperatur unter Argon präparierten KBr-Presslingen mittels eines 7199 FT-IR-Spektrometers der Firma Nicolet angefertigt.

Die Zusammensetzung der Gasgemische wurde aus den mit einem CEC-103-

Spektrometer aufgenommenen Massenspektren durch Regressionsanalyse mit Hilfe der Datenverarbeitung ermittelt. Das Volumen der jeweils analysierten Gasgemische war vorher bei Raumtemperatur bestimmt worden. Bei der Berechnung der Äquivalentmengen wurde dementsprechend ein Molvolumen von 24 l zugrunde gelegt.

Massenspektren von flüssigen und festen Stoffen wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian-Spektrometer CH-5 gemessen. Durch Auswertung der gespeicherten Spektrenserien war eine gute Kontrolle von Probenhomogenität und eventuell eintretender Zersetzung gewährleistet¹⁰⁴⁾.

7.0.4. Sonstige physikalische Messungen

Gaschromatogramme wurden unter Verwendung von Glaskapillarsäulen mit verschiedenartigen stationären Phasen (Squalan, Methylsilikon, Polyethylenglykol etc.) in verschiedenen kommerziell erhältlichen und mit Flammenionisationsdetektoren ausgestatteten Geräten mit H₂ oder N₂ als Trägergas erstellt¹⁰⁵⁾.

Inzwischen teilweise weiterentwickelte apparative und rechnerische Einzelheiten der im Institut durchgeführten Röntgenstrukturanalyse sind in der Literatur aufgeführt¹⁰⁶⁾.

7.0.5.1. Darstellung von $\text{Li(THF)}_2[\text{Co(cod)}_2]$ (2a)

Eine Lösung von 30,51 g (161 mmol) Cobaltocen und 49,8 g (460 mmol) 1,5-Cyclooctadien in 400 ml THF wird bei -10°C mit 5,08 g (732 mmol)

Lithiumsand gerührt. Nach 4 h hat sich eine gelbe Lösung gebildet, die bei 0°C von nicht umgesetzten Lithium abfiltriert (D_4) wird. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels im OV wird am HV getrocknet, in 400 ml Toluol aufgenommen und von Lithiumcyclopentadienid abfiltriert. Das Rohprodukt setzt sich im Filtrat als braunes Öl ab und wird durch Zugabe von 50 ml THF gefällt. Das Toluol wird im OV abkondensiert und der feste Rückstand in 500 ml Et_2O gelöst. Bei -30°C scheiden sich gut ausgebildete, gelbe Kristalle an der Gefäßwand ab, die von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem Et_2O gewaschen und im OV bei 0°C getrocknet werden.

Ausbeute: 48,8 g (70,9% d.Th.)

7.0.5.2. Darstellung von $K(THF)_{1,5}[Co(cod)_2]$ (2b)

Eine Lösung von 31,72 g (168 mmol) Cp_2Co in 400 ml THF wird mit 60 ml (440 mmol) 1,5-Cyclooctadien versetzt und anschließend bei 0°C mit 19,6 g (501 mmol) Kaliumkügelchen gerührt. Man läßt ca. 20 h reagieren, wobei sich eine gelbe Lösung mit farblosem Niederschlag (KCp) bildet. Bei 0°C wird von Kaliumcyclopentadienid abfiltriert (D_4) und dieser Rückstand so lange mit kleinen Mengen THF gewaschen, bis das ablaufende Filtrat farblos ist. Man engt das Filtrat bei 20°C am OV ein und trocknet 6 h am HV. Das Rohprodukt wird in 500 ml Et_2O aufgeschlämmt und 16 Stunden digeriert. Es wird nochmals filtriert, der Niederschlag mehrfach mit Et_2O nachgewaschen und 6 Stunden am HV bei 20°C getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene gelbe pulverförmige Kaliumcobaltat hat ein reproduzierbares Molgewicht von ca. 410.

Ausbeute: 59,8 g (87% d.Th.)

7.0.5.3. Darstellung von Dicyclohexylbromphosphan

In einem 4-l-Dreihalskolben mit 1-l-Tropftrichter, Metallflügelrührer und Innenthermometer wurden 117 ml Phosphorbromid (1,21 Mol) in 3 l Diethylether vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Unter starkem Rühren wurden innerhalb von 5 h 440 ml einer 2,8 molaren Cyclohexylgrignardlösung (1,23 Mol) zugetropft. Die Innentemperatur wurde durch Kühlen unterhalb -70°C gehalten. Man ließ 12 h bei -78°C nachreagieren, erwärmte dann auf -50°C und tropfte innerhalb von 5 h weitere 440 ml Grignardlösung (1,23 Mol) zu (Innentemperatur unterhalb -40°C). Die Reaktionslösung wurde innerhalb von 16 h auf 0°C erwärmt und anschließend bei 20°C über zwei mit Glaswolle gepackte 4-l-Glassinterfritten (D_4) in einen 10-l-Dreihalskolben filtriert. Der Filtrationsrückstand wurde mehrfach mit Et_2O nachgewaschen und das Filtrat im OV auf ca. 700 ml eingeengt. Nach Abkondensieren von letzten Lösungsmittelresten wurde das Rohprodukt im HV bei $108\text{--}112^{\circ}\text{C}$ destilliert. Ausbeute: 198 g (59,1% d.Th.)

7.1. Synthesen mit 1 als Ausgangsstoff

7.1.1. Darstellung von Cyclopentadienylcobalt(II)-Komplexen

7.1.1.1. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSC}_6\text{H}_5)_2$ (5a)

Eine Lösung von 2,99 g (16,6 mmol) 1 in 100 ml THF wurde bei 20°C unter kräftigem Rühren mit 1,84 g (8,4 mmol) Diphenyldisulfid versetzt. Es setzte unmittelbar Ethenentwicklung ein, nach kurzer Zeit schied sich aus der grünen Lösung Feststoff ab. Man ließ 12 Stunden reagie-

ren, brachte dann durch Zugabe von THF den Niederschlag gerade in Lösung und stellte bei -30°C ab. Aus dem Filtrat schieden sich dunkelgrüne Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mit n-Pentan gewaschen und bei 20°C im OV getrocknet wurden.

Ausbeute: 3,01 g (77,7% d.Th.)

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoS}_2$ (466,40)

	Co	S
Ber.	25,27	13,75
Gef.	24,77	13,58

MS: 466 (M^+ , 82%), 265 ($\text{CpCoS}_2\text{Ph}^+$, 45%), 233 ($\text{M}/2^+$, 100%),
189 (Cp_2Co^+ , 75%)

IR: 797 cm^{-1} (m), 740 cm^{-1} (s), 688 cm^{-1} (m)

7.1.1.2. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5\text{CoSMe})_2$ ¹⁹⁾ (5b)

Zu einer Lösung von 3,10 g (17,2 mmol) 1 in 80 ml THF wurden bei 20°C 2,16 g (22,9 mmol) Dimethyldisulfid zugetropft. Man ließ 12 Stunden reagieren und stellte anschließend die grüne Lösung bei -30°C ab. Es schieden sich gut ausgebildete, schwarzgrüne Kristalle ab, die zweimal mit Hexan gewaschen und im OV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,00 g (67,9% d.Th.)

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{CoS}_2$ (342,26)

	Co	S
Ber.	34,44	18,74
Gef.	34,28	18,85

MS: 342 (M^+ , 85%), 327 ($M^+ - CH_3$, 73%), 312 ($M^+ - 2 CH_3$, 53%),
189 (Cp_2Co^+ , 100%)

1H -NMR (d-THF, GT, 80 MHz)

Kern	ppm	Multipl.	Int.
H(Cp)	4,82	s	5
H(Me)	2,49	s	3

7.1.1.3. Darstellung von $(C_5H_5CoSeC_6H_5)_2$ (6)

3,02 g (16,8 mmol) 1 in 80 ml THF wurden bei 0°C mit 2,28 g (7,3 mmol) Diphenyldiselenid versetzt. Unter starker Ethenentwicklung verfärbte sich die Lösung sofort tiefgrün. Nach 12 Stunden bei 20°C wurde bei -30°C abgestellt. Es schieden sich dunkelgrüne Nadeln ab, die mit Et₂O gewaschen und bei 20°C im OV getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,68 g (65,5% d.Th.)

$C_{22}H_{20}Co_2Se_2$ (560,19)

	Co	Se
Ber.	21,04	28,19
Gef.	20,34	27,42

MS: 562 (M^+ , 27%), 281 ($M/2^+$, 31%), 265 ($^{Ph}CpCoCp^+$, 69%),
189 (Cp_2Co^+ , 100%)

1H -NMR (CD_3CN , GT, 80 MHz)

$$\delta_H(Cp) = 4,94 \text{ ppm} \quad J(SeH) = 29 \text{ Hz}$$

IR: 799 cm^{-1} (m), 735 cm^{-1} (s), 688 cm^{-1} (m)

7.1.1.4. Darstellung von $[\text{C}_5\text{H}_5\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ (7)

a) aus 1 und $\text{P}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})_4$

17,4 g (96,6 mmol) 1 und 19,0 g (48,2 mmol) Tetracyclohexyldiphosphan wurden in 250 ml Toluol langsam auf 100°C erwärmt. Nach 5 Stunden wurde die Reaktionslösung bei 20°C zum Kristallisieren abgestellt. Es schieden sich dunkelviolette, gut ausgebildete Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit und am ÖV getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge wurde nach Einengen, Lösen des ausgefallenen Feststoffs und Kristallisieren bei 20°C weiteres Produkt gewonnen.

Gesamtausbeute: 21,06 g (68,0% d.Th.)

b) aus $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ und $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$

6,88 g (33,7 mmol) $\text{LiP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$ wurden in 120 ml THF gelöst und mit 6,76 g (35,7 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ versetzt. Man rührte 16 Stunden bei 20°C und kondensierte anschließend alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Es wurde in 200 ml Toluol aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert (D_4). Die Lösung wurde auf 50 ml eingengt, erwärmt und bei 20°C zum Kristallisieren abgestellt. Die Isolierung des Produktes erfolgte wie unter a) beschrieben.

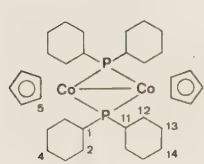
Ausbeute: 5,58 g (51,6% d.Th.)

$\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{Co}_2\text{P}_2$ (642,62)

	Co	P
Ber.	18,34	9,64
Gef.	18,56	9,74

MS: 642 (M^+ , 100%)

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300* MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	[1	51,9	d	124
	[11	41,6	d	124
	[2	34,6	t	127
	[12	34,4	t	127
	[3	29,0	t	125
	[13	27,7	t	
	[4	27,0	t	
	[14	27,0	t	
	5	78,2	d	173

^{31}P -NMR (d-Toluol, GT, 80* MHz)

$\delta = 149,9$ ppm (br,s)

*: verwendetes Meßgerät wird im folgenden durch ^1H -Frequenz charakterisiert

7.1.1.5. Darstellung von $[\text{Li}(\text{tmeda})_2][(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ (8)

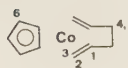
4,83 g (7,52 mmol) $[(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CoP}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2]_2$ wurden in 200 ml THF bei -10°C mit 0,8 g (115 mmol) Li-Sand 24 h gerührt. Die Farbe der Lösung schlug von violett nach orangebraun um. Es wurde bei 0°C von nicht umgesetztem Lithium abfiltriert und das Filtrat bis zur Trockene eingengt. Der orangefarbene Rückstand wurde in 100 ml Et_2O aufgeschlämmt und mit 10 ml THF in Lösung gebracht. Nach Zugabe von 20 ml TMEDA wurde bei -30°C abgestellt. Es schied sich innerhalb von 24 h ein orangefarbener Kristallkuchen ab, der von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kaltem n-Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet wurde.

Ausbeute: 4,12 g (61,7% d.Th.)

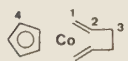
$\text{C}_{46}\text{H}_{86}\text{Co}_2\text{Li}_2\text{N}_4\text{P}_2$ (888,92)

MS: 206 (M^+ , 55%), 124 ($CpCo^+$, 100%)

1H -NMR (d-Benzol, GT, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	3,77	m	2
	2	2,24	d	2
	3	1,03	d	2
	4	2,19	m	2
	5	1,13	m	2
	6	4,30	s	5

^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	40,0	t	154
	2	63,6	d	153
	3	33,7	t	126
	4	84,4	d	175

7.1.2.2. Isomerisierung von 9

Eine Probe von reinem 9 wurde 90 Tage bei 20°C abgestellt. Die Farbe der roten Flüssigkeit veränderte sich hierbei nicht. Die Zusammensetzung des Thermolyseproduktes wurde durch ^{13}C -NMR-Messungen bestimmt.

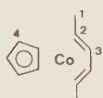
^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

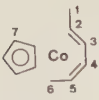
9 (54%)

Daten siehe 7.1.2.1.

10a (38%)

Kern ppm Multipl. J(CH) in Hz

	1	21,2	q	125
	2	46,0	d	156
	3	78,6	d	160
	4	80,9	d	175

<u>10b</u> (8%)	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	22,1	q	126
	2	40,6	d	
	5	45,9	d	
	3	77,4	d	126
	4	80,1	d	
	6	15,6	q	
	7	81,0	d	

7.1.2.3. Darstellung von $(C_5H_5)Co(1,6\text{-Heptadien})$ (11)

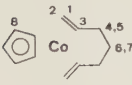
1,78 g (9,88 mmol) 1 wurden bei $-78^\circ C$ mit 4 ml 1,6-Heptadien versetzt. Man ließ die Lösung innerhalb von 30 min auf $0^\circ C$ kommen, kondensierte bei $-30^\circ C$ im HV nicht umgesetztes Olefin ab und nahm den Rückstand in 20 ml vorgekühltem ($-30^\circ C$) n-Hexan auf. Die bei $-78^\circ C$ ausgefallenen, rotorangefarbenen Kristalle wurden von der Mutterlauge befreit und bei $-30^\circ C$ im HV getrocknet.

Ausbeute: 1,20 g (55,1% d.Th.)

$C_{12}H_{17}Co$ (220,19)

MS: 220 (M^+ , 100%), 124 ($CpCo^+$, 57%)

1H -NMR (d-Toluol, $-30^\circ C$, 400 MHz)

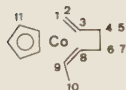
	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	3,08	m	2
	2	2,82	d	2
	3	0,64	d	2
	4	1,53	m	2
	5	1,45	m	2
	6	1,11	m	1
	7	-0,01	qt	1
	8	4,23	s	5

7.1.2.4. Isomerisierung von 11

a) nach 90 Minuten bei 40°C

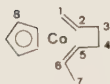
Ein abgeschmolzenes 5 mm-NMR-Röhrchen mit einer Lösung von 11 in d-Toluol wurde 90 min bei 40°C getempert. Nach Aussage der NMR-Spektren enthielt die Probe nahezu sauberes 12.

¹H-NMR (d-Toluol, 27°C, 400 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	3,70	m	1
2	2,48	d	1
3	1,48	d	1
4	1,74	m	1
5	0,49	m	1
6	1,78	m	1
7	2,56	m	1
8	3,44	m	1
9	1,23	m	1
10	1,14	d	3
11	4,28	s	5

¹³C-NMR (d-Toluol, -30°C, 400 MHz)



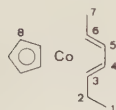
Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	43,4	t	154
2	64,3	d	155
5	66,7	d	150
3	36,8	t	127
4	30,4	t	126
6	54,3	d	149
7	23,4	q	126
8	84,9	d	

b) nach 20 Stunden bei 50°C

Analog zu a) wurde eine NMR-Probe 20 Stunden auf 50°C erwärmt. Als Produkte wurden die isomeren Dien-Cobaltkomplexe 13a, 13b und 13c nachgewiesen.

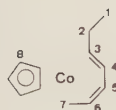
^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 400 MHz)

13a (ca. 57%)



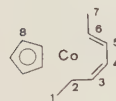
Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	19,1	q,m	125
2	29,6	t	126
3	54,4	d	157
6	46,1	d	156
4	77,2	d	163
5	78,7	d	162
7	21,1	q	125

13b (ca. 20,5%)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	16,3	q	125
2	30,7	t	126
3	54,2	d	158
6	45,6	d	157
4	85,6	d	159
5	77,4	d	165
7	21,4	q	
8	80,7	d	

13c (ca. 22,5%)

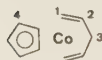


Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	16,3	q	125
2	unter	Lsgsm.	
3	51,1	d	146
6	40,7	d	149
4	76,0	d	165
5	87,1	d	163
7	21,1	q	
8	80,9	d	

7.1.2.5. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(1,4\text{-Pentadien})$ (15)

1,11 g (6,16 mmol) festes 1 wurden bei -30°C mit 2 ml 1,4-Pentadien versetzt und 30 min auf 0°C erwärmt. Das nicht umgesetzte Olefin wurde anschließend bei -30°C im HV abkondensiert und der rote, kristalline Rückstand in 3 ml vorgekühltem (-30°C) d-Toluol aufgenommen. Die Lösung wurde in ein 10 mm-NMR-Röhrchen als Vorlage filtriert (D_4) und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht.

^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C , 400 MHz)

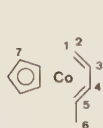
	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	37,9	t	155
	2	17,5	d	165
	3	29,6	t	132
	4	82,2	d	

7.1.2.6. Isomerisierung von 15

Eine Lösung von 15 in d-Toluol wurde 48 Stunden auf 20°C erwärmt, wobei sich die Ausgangsverbindung zu 35% in die Butadienkomplexe 16a und 16b umlagerte. Die Struktur der Produkte wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Über den gesamten Verlauf der Thermolyse wurde ein konstantes Konzentrationsverhältnis von 3:1 für die Isomeren 16a und 16b beobachtet.

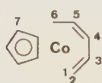
^1H -NMR (d-Toluol, 0°C , 400 MHz)

16a (74%)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	-0,49	d	1
2	1,60	d	1
3	4,79	m	1
4	4,62	m	1
5	0,27	m	1
6	0,93	d	3
7	4,51	s	5

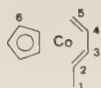
16b (26%)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	0,72	dd	1
2	1,77	dd	1
3	5,04	m	1
4	4,73	m	1
5	2,58	m	1
6	0,56	d	3
7	4,54	s	5

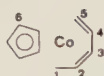
^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C , 400 MHz)

16a



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	21,3	q	125
2	46,9	d	157
3	81,8	d	
4	75,5	d	166
5	30,6	d	158
6	80,3	d	

16b



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	15,6	q	126
2	41,5	d	151
3	83,6	d	
4	80,6	d	
5	31,4	d	153
6	80,3	d	

7.1.2.7. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ (18)

Eine Lösung von 1,93 g (10,7 mmol) 1 in 50 ml THF wurde mit 5,95 g (21,2 mmol) $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ in 70 ml THF versetzt. Unter Rühren erwärmte man innerhalb einer Stunde auf Rückflußtemperatur und ließ 3 h bei 60°C nachreagieren. Anschließend wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV abkondensiert, der Rückstand in 150 ml Pentan aufgenommen und abfiltriert (D_4). Es verblieb ein ockerfarbenes Pulver, das in 200 ml Et_2O und 20 ml THF gelöst wurde. Bei -30°C schieden sich aus der Lösung gut ausgebildete, dunkelbraune Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kleinen Mengen Et_2O gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

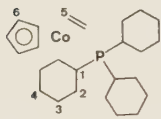
Ausbeute: 2,74 g (59,1% d.Th.)

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{CoP}$ (432,52)

	Co	P
Ber.	13,63	7,16
Gef.	13,43	6,98

MS: unter Meßbedingungen Zersetzung der Probe; als Thermolyseprodukt konnte neben Ethen eine Verbindung mit dem Molgewicht 524 nachgewiesen werden

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz	J(PC) in Hz
	1	35,5	d	122	15,5
	2	31,1	t	126	
	3	28,8	t	126	9,2
	4	27,8	t	126	0,9
	5	21,0	t	152	5,0
	6	81,7	d	172	1,7

^{31}P -NMR (d-THF, GT, 80 MHz)

$\delta = 58,4$ ppm (br)

7.1.2.8. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{H}]_2$ (19)

13,84 g (69,8 mmol) Dicyclohexylphosphan wurden in 100 ml Hexan vorgelegt und mit einer Lösung von 6,01 g (33,4 mmol) 1 in 30 ml Hexan versetzt. Man ließ 24 Stunden bei 20°C stehen, wobei sich braune Kristalle abschieden. Nach Zugabe von 40 ml THF und Erwärmen auf 60°C erhielt man eine klare Lösung, die 4 Stunden bei 20°C und dann bei -30°C abgestellt wurde. Es schieden sich braune Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kleinen Mengen Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 15,2 g (87,5% d.Th.)

$C_{29}H_{51}P_2Co$ (520,61)

	Co	P
Ber.	11,32	11,90
Gef.	11,25	11,95

MS: Zersetzung der Probe

1H -NMR (d-THF, GT, 80 MHz)

$$\delta_{CP} = 4,40 \text{ ppm (t)} \quad J_{PH} = 1 \text{ Hz}$$

^{31}P -NMR (d-THF, GT, 80 MHz)

$$\delta = 71,7 \text{ ppm}$$

7.1.3. Umsetzungen von 1 mit Alkinen

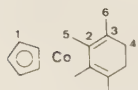
7.1.3.1. Darstellung von $(C_5H_5)Co(\eta^4-C_6H_4Me_4)$ (22)

2,44 g (13,5 mmol) 1 in 100 ml THF wurden bei $-30^\circ C$ mit 8 ml 2-Butin versetzt. Man stellte die Lösung 3 Tage bei $-30^\circ C$ ab und kondensierte anschließend das Lösungsmittel sowie überschüssiges Alkin bei $-30^\circ C$ ab. Sodann wurde der Rückstand mit Pentan an Al_2O_3 (7% H_2O) säulen-chromatographisch aufgetrennt. Neben 0,18 g Hexamethylbenzol wurden 0,52 g 22 (ca. 10%) isoliert, das etwas durch Katalyseprodukt verun-reinigt war.

$C_{15}H_{21}Co$ (260,25)

MS: 260 (M^+ , 88%), 258 ($M^+ - 2 H$, 100%), 193 ($C_{10}H_{14}Co^+$, 51%),
192 ($C_{10}H_{13}Co^+$, 63%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	61,6	s	
	2	87,9	s	
	3	15,0	q	127
	4	26,1	q	125
	5	33,0	dd	125/130
	6	81,8	d	174

7.1.3.2. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\eta^4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4]$ (23)

Zu einer Lösung von 1,76 g (9,77 mmol) 1 in 120 ml n-Pentan wurden bei -78°C 6,21 g (38,3 mmol) Hexafluorbutin(2) kondensiert. Man erwärmte langsam auf 20°C , ließ 16 Stunden nachreagieren und kondensierte anschließend alle flüchtigen Bestandteile im OV ab. Man erhielt einen hellbraunen Rückstand, der in 100 ml Hexan gelöst wurde. Abfiltrieren von wenig Unlöslichem führte zu einem Filtrat, das bei -30°C abgestellt wurde. Es schieden sich grünbraune Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mit kaltem n-Pentan gewaschen und im OV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 3,80 g (81,7% d.Th.)

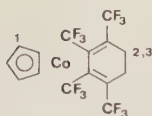
$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoF}_{12}$ (476,15)

	Co	C	H
Ber.	12,38	37,84	1,91
Gef.	12,26	38,10	1,74

MS: 476 (M^+ , 100%), 457 ($\text{M}^+ - \text{F}$, 30%), 407 ($\text{M}^+ - \text{CF}_3$, 14%),

124 (CpCo^+ , 56%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 80 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	4,72	s	5
2	1,62	m	2
3	0,63	m	2

IR: 1000-1280 cm^{-1} (vs, C-F)

7.1.3.3. Darstellung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Co}[\eta^4\text{-C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ (24)

1,76 g (9,77 mmol) 1 in 50 ml Et_2O wurden bei 0°C unter kräftigem Rühren mit 3,68 g (20,7 mmol) Tolan versetzt. Beim Aufwärmen auf 20°C färbte sich die Lösung rotbraun, es fielen feine, rote Kristalle aus. Man ließ 5 Stunden bei 20°C nachreagieren. Sodann wurde das Produkt filtriert, zweimal mit wenig Et_2O gewaschen und im OV getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisierte bei -30°C weiteres Produkt aus.

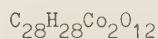
Gesamtausbeute: 3,54 g (71,3% d.Th.)

Die physikalischen und spektroskopischen Daten von 24 stimmten mit den in der Literatur beschriebenen überein³⁹⁾.

7.1.3.4. Darstellung von $[(C_5H_5)Co]_2[\mu, \eta^6-C_6(COOMe)_6]$ (26)

Zu 1,69 g (9,38 mmol) 1 in 50 ml THF wurden bei 0°C tropfenweise 1,7 ml (13,8 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester gegeben. Man ließ die Lösung 12 h bei 20°C stehen und filtrierte die ausgefallenen, ockerfarbenen Kristalle ab. Diese wurden zweimal mit wenig THF gewaschen und im OV getrocknet.

Ausbeute: 2,01 g (63,5% d.Th.)



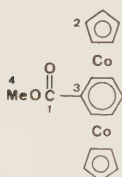
	Co	C	H
Ber.	17,48	49,87	4,18
Gef.	17,37	49,80	4,15

MS: 674 (M^+ , 10%), 189 (Cp_2Co^+ , 100%)

1H -NMR (d-THF, GT, 80 MHz)

Kern	ppm	Multipl.	Int.
H(Cp)	5,18	s	5
H(Me)	3,62	s	9

^{13}C -NMR (d-THF; GT; 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	170,0	s	
	2	87,1	d	178
	3	55,9	s	
	4	52,2	q	147

IR: 1750 cm^{-1} , 1734 cm^{-1} , 1722 cm^{-1} , 1705 cm^{-1} (alle s, C=O),
 1298 cm^{-1} , 1261 cm^{-1} , 1238 cm^{-1} , 1192 cm^{-1} ,
 1148 cm^{-1} , 1122 cm^{-1} (alle s, C-O-C)

7.1.3.5. Darstellung von $[(C_5H_5)Co]_2[\mu-C_2(SiMe_3)_2]$ (27)

Zu einer Lösung von 8,56 g (47,5 mmol) 1 in 50 ml Hexan wurden bei 0°C 4,05 g (23,8 mmol) Bistrimethylsilylacetylen getropft. Man ließ 24 h bei 20°C reagieren, erwärmte dann 15 min auf 60°C und stellte bei -78°C ab. Es schieden sich tiefviolette Kristalle ab, die einmal mit kaltem n-Pentan gewaschen und dann im OV bei 20°C getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt isoliert werden.

Ausbeute: 6,31 g (63,4% d.Th.)



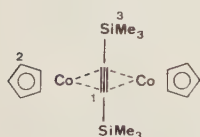
	Co	Si
Ber.	28,17	13,42
Gef.	28,34	13,28

MS: 418 (M^+ , 33%), 261 ($Cp^{SiMe_3}CoCp^+$, 43%), 223 ($BTMSACo^+$, 15%),
189 (Cp_2Co^+ , 100%)

1H -NMR (d-Benzol, GT, 80 MHz)

Kern	ppm	Multipl.	Int.
H(Cp)	4,06	s	5
H(Me)	0,14	s	9

^{13}C -NMR (d-Benzol, GT, 300 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	165,1	s	
2	87,4	d	174
3	-0,6	q	119

IR: 1575 cm^{-1} (s, $Co-III-Co$), 830 cm^{-1} (vs, Si-C)

7.1.3.6. Darstellung von $[(C_5H_5)Co]_2\{\mu-C_2[CMe_2(OMe)]_2\}$ (28)

6,53 g (36,3 mmol) 1 wurden in 250 ml Et₂O gelöst. Bei -78°C wurde diese Lösung mit 5 ml (25,6 mmol) 2,5-Dimethyl-2,5-dimethoxy-butan(3) versetzt. Man ließ auf 20°C kommen, kondensierte nach 2 h alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und dann im HV ab. Es wurde in 80 ml Et₂O aufgenommen und von wenig Unlöslichem abfiltriert (D₄). Bei -78°C kristallisierte aus dem Filtrat ockerfarbenes Produkt, das von der Mutterlauge befreit und aus 40 ml Pentan umkristallisiert wurde.

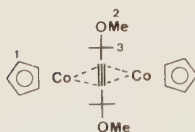
Ausbeute: 4,99 g (65,8% d.Th.)



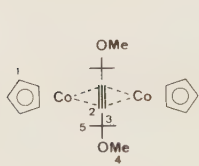
	Co	C	H
Ber.	28,18	57,43	6,75
Gef.	28,26	57,34	6,83

MS: 418 (M⁺, 9%), 189 (Cp₂Co⁺, 100%)

¹H-NMR (d-Toluol, GT, 200 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	4,14	s	5
	2	2,45	s	3
	3	1,63	s	6

¹³C-NMR (d-Toluol, -30°C, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	85,1	d	174
	2	147,1	s	
	3	78,4	s	
	4	50,2	q	139
	5	28,2	q	127

IR: 1613 (s, Co-≡-Co)

7.1.3.7. Darstellung von $[(C_5H_5)Co]_2[\mu-C_2(SiMe_3)_2](\mu-CO)$ (29)⁴⁴⁾

Eine Lösung von 1,17 g (2,80 mmol) 27 in 50 ml Hexan wurden bei 20°C an der Gasbürette mit CO umgesetzt. Unter Aufnahme von 65 ml CO (97% d.Th.) bildete sich eine schwarzbraune Lösung, aus der sich bei -78°C muschelförmige, schwarze Kristalle abschieden. Die Mutterlauge wurde abgehebert, das Produkt mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet.

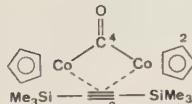
Ausbeute: 1,11 g (88,9% d.Th.)

$C_{19}H_{28}Co_2OSi_2$ (446,47)

	Co	Si
Ber.	26,40	12,58
Gef.	26,28	12,39

MS: 446 (M^+ , 40%), 418 ($M^+ - CO$, 81%), 261 ($Me_3SiCpCoCp^+$, 57%),
189 (Cp_2Co^+ , 100%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

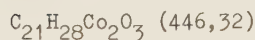
	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	1,5	q	119
	2	85,0	d	176
	3	86,5	s	
	4	246,1	s	

IR: 1775 cm^{-1} (vs, $C=O_{verbr.}$), 1543 cm^{-1} (s, Co-≡-Co)

7.1.3.8. Darstellung von $[(C_5H_5)Co]_2\{\mu-C_2[CMe_2(OMe)]_2\}(\mu-CO)$ (30)

Eine Lösung von 1,0881 g (2,60 mmol) 28 in 15 ml Hexan wurde bei 20°C an der Gasbürette mit CO umgesetzt (Aufnahme: 63,9 ml; 105,5% d.Th.). Nach 4 h wurde die Lösung von wenig Unlöslichem abfiltriert und bei -30°C abgestellt. Es schieden sich nadelförmige, schwarze Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, einmal mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,01 g (87,0% d.Th.)



Co

Ber. 26,41

Gef. 26,41

MS: 446 (M^+ , 17%), 418 ($M^+ - CO$, 12%), 189 (Cp_2Co^+ , 100%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 200 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	4,69	s	10
	2	3,29	s	6
	3	1,52	s	12

^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	71,0	s	
	2	77,1	s	
	3	29,1	q	127
	4	50,6	q	139
	5	244,1	s	
	6	87,3	d	176

IR: 1778 cm^{-1} (vs, $\text{C}=\text{O}_{\text{verbr.}}$), 1578 cm^{-1} ($\text{Co}-\equiv\text{Co}$)

7.2. Darstellung neuer Ethen-Komplexe von Cobalt(I)

7.2.1. Darstellung von $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ (31) aus 35

3,50 g (13,5 mmol) 35 wurden in 150 ml ethengesättigtem Et_2O bei -10°C mit 1,82 g (46,5 mmol) Kalium unter Ethen umgesetzt. Nach beendeter Reaktion wurde nicht umgesetztes Kalium bei 20°C abfiltriert und das Lösungsmittel im OV abkondensiert. Der Rückstand wurde mit 100 ml n-Pentan digeriert. Nach Abfiltrieren von Unlöslichem und Einengen auf 40 ml wurde das Filtrat bei -78°C abgestellt. Es fielen orangefarbene, gut ausgebildete Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

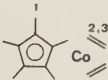
Ausbeute: 2,21 g (65,5% d.Th.)

$\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Co}$ (250,27)

	C	H
Ber.	67,19	9,26
Gef.	66,85	9,05

MS: 250 (M^+ , 16%), 222 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 57%), 194 (Cp^*Co^+ , 100%),
192 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Co}^+$, 79%), 133 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$, 75%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 80 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	1,43	s	15
	2	1,63	m	4
	3	0,90	m	4

7.2.2. Darstellung von $(C_5H_4Me)Co(C_2H_4)_2$ (38)

a) $(C_5H_4Me)_2Co$ (36)

Eine Lösung von 18,26 g (209 mmol) $Li(C_5H_4Me)$ (aus C_5H_5Me und LiC_4H_9) in 300 ml THF wurde mit 27,82 g (114 mmol) $CoCl_2(THF)$ gerührt. Es entstand eine schmutzigbraune Reaktionsmischung, die nach 16 Stunden bei 20°C im ÖV vom Lösungsmittel befreit wurde. Der Rückstand wurde bei 80 bis 100°C im HV sublimiert, das Sublimat zweimal aus 80 ml n-Pentan umkristallisiert. Die schwarzen Kristalle wurden im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 9,34 g (41,1% d.Th.)

$C_{12}H_{14}Co$ (217,18)

Co

Ber. 27,14

Gef. 27,46

MS: 217 (M^+ , 100%), 137 ($C_6H_6Co^+$, 54%)

b) $(C_5H_4Me)Co(C_2H_4)_2$ (38)

Eine Lösung von 3,38 g (15,6 mmol) $(C_5H_4Me)_2Co$ in 150 ml Et_2O wurde unter Ethenatmosphäre bei -10°C mit 1,38 g (35,3 mmol) Kaliumkugeln kräftig gerührt. Nachdem die Ethenaufnahme deutlich langsamer geworden war, wurde bei 0°C filtriert (D_4). Anschließend zog man den Ether bei 0°C ab, nahm den Rückstand in 100 ml n-Pentan auf und filtrierte (D_4) bei 0°C vom Unlöslichen ab. Aus dem auf ca. 20 ml eingeeengten Filtrat fielen bei -78°C braune Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei -78°C bis 20°C getrocknet wurden. Während des Trocknens

schmolz das Produkt zu einem braunen Öl.

Ausbeute: 2,13 g (70,5% d.Th.)

$C_{10}H_{15}Co$ (194,16)

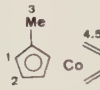
Co

Ber. 30,35

Gef. 30,46

MS: 194 (M^+ , 12%), 166 ($M^+ - C_2H_4$, 41%), 138 ($Cp^{Me}Co^+$, 100%),
137 ($C_6H_6Co^+$, 51%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 80 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	4,51	t	2
	2	4,10	t	2
	3	1,28	s	3
	4	2,33	m	4
	5	0,69	m	4

7.2.3. Darstellung von $(C_5H_4SiMe_3)Co(C_2H_4)_2$ (39)

a) $(C_5H_4SiMe_3)_2Co$ (37)

Eine Lösung von 13,48 g (93,5 mmol) $Li(C_5H_4SiMe_3)$ in 500 ml THF wurde bei $0^\circ C$ mit 11,51 g (47,2 mmol) $CoCl_2(THF)$ versetzt. Man rührte 16 Stunden bei $20^\circ C$, kondensierte alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab und sublimierte das Produkt im HV bei $80^\circ C$. Das Sublimat wurde in 100 ml Hexan gelöst und diese Lösung bei $-78^\circ C$ abgestellt. Die ausgefallenen schwarzen Kristallnadeln wurden von der Mutterlauge befreit, nochmals aus Hexan umkristallisiert und im ÖV bei $20^\circ C$ getrock-

net.

Ausbeute: 5,63 g (36,1% d.Th.)

$C_{16}H_{26}CoSi_2$ (333,49)

	Co	Si
Ber.	17,67	16,84
Gef.	17,85	16,86

MS: 333 (M^+ , 100%), 245 ($M^+ - Me_3Si - Me$, 29%)

b) $(C_5H_4SiMe_3)Co(C_2H_4)_2$ (39)

Eine Lösung von 6,29 g (18,9 mmol) $(C_5H_4SiMe_3)_2Co$ in 150 ml Et_2O wurde auf $-10^\circ C$ gekühlt und mit Ethen gesättigt. Nach Zugabe von 3,03 g (77,5 mmol) Kalium wurde kräftig gerührt und dabei über eine Gasbürette innerhalb von 3 Stunden 1060 ml (44,3 mmol) C_2H_4 zugeführt. Es wurde bei $20^\circ C$ filtriert (D_4) und mit wenig kaltem Et_2O nachgewaschen. Das Filtrat wurde bei $20^\circ C$ im ÖV von allen kondensierbaren Bestandteilen befreit und der Rückstand in 100 ml Hexan aufgenommen. Man filtrierte (D_4) vom Unlöslichen ab, engte das hellbraune Filtrat auf 60 ml ein und stellte es bei $-78^\circ C$ ab. Nach wenigen Stunden schieden sich hellbraune Nadeln ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kleinen Mengen n-Pentan bei $-78^\circ C$ gewaschen und im ÖV bei $20^\circ C$ getrocknet wurden.

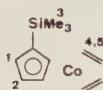
Ausbeute: 2,00 g (42,0% d.Th.)

$C_{12}H_{21}CoSi$ (252,32)

	Co	Si
Ber.	23,36	11,13
Gef.	23,25	11,06

MS: 252 (M^+ , 10%), 224 ($M^+ - C_2H_4$, 29%), 196 ($M^+ - 2 C_2H_4$, 100%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 80 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	3,27	s, br	2
2	4,97	t	2
3	0,41	s	9
4	2,50	m	4
5	0,62	m	4

7.2.4. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_2H_4)_2$ (40)

20,90 g (72,3 mmol) $(C_9H_7)_2Co$ werden bei $-10^\circ C$ in 500 ml Ethen-gesättigtem Et_2O vorgelegt und unter kräftigem Rühren mit 3,10 g (79,3 mmol) Kaliumkügelchen versetzt. Man erwärmt auf $0^\circ C$, wobei Ethen-Aufnahme einsetzt. Nach 3 h hat sich das Kalium aufgelöst, und es wird bei $0^\circ C$ am ÖV zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird in 500 ml vorgekühltem Toluol ($0^\circ C$, Ethen-gesättigt) aufgenommen und filtriert (D_4 , $0^\circ C$). Das Lösungsmittel wird bei $-10^\circ C$ im HV abkondensiert und das Rohprodukt in 500 ml Et_2O ($0^\circ C$, Ethen-gesättigt) gelöst. Aus der bei $0^\circ C$ filtrierten Lösung fällt 40 bei $-78^\circ C$ in Form ockerfarbener Plättchen aus, die von der Mutterlauge befreit und bei $0^\circ C$ im ÖV getrocknet werden.

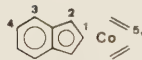
Ausbeute: 10,0 g (60,1% d.Th.)

$C_{13}H_{15}Co$ (230,20)

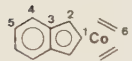
	Co	C	H
Ber.	25,60	67,83	6,57
Gef.	25,47	68,00	6,48

MS: 230 (M^+ , 1.3%), 202 ($M^+ - C_2H_4$, 5.5%), 174 ($C_9H_7Co^+$, 15%),
115 ($C_9H_7^+$, 30%), 28 ($C_2H_4^+$, 100%)

1H -NMR (d-THF, $-60^\circ C$, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	6,08	t	1
	2	4,47	d	2
	3	7,42	m	2
	4	7,25	m	2
	5	2,62	m	4
	6	0,38	m	4

^{13}C -NMR (d-THF, $-80^\circ C$, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	88,9	d	177
	2	79,3	d	178
	3	104,8	s	
	4	125,7	d	164
	5	123,7	d	160
	6	42,8	t	156

IR: 1191 cm^{-1} (w, C=C)

7.3. Synthesen mit Indenylbis(ethen)cobalt

7.3.1. Umsetzungen von $(C_9H_7)Co(C_2H_4)_2$ mit Olefinen

7.3.1.1. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_4H_6)$ (41)

640 mg (2,78 mmol) 40 wurden in 50 ml Hexan bei $-30^\circ C$ mit 10 ml Butadien versetzt. Man erwärmte die rotbraune Lösung auf $20^\circ C$ und kon-

densierte das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Butadien ab. Es wurde in 40 ml n-Pentan aufgenommen, filtriert (D_4) und bei -78°C abgestellt. Es bildeten sich plattenförmige, rotbraune Kristalle von intensivem Metallglanz, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 550 mg (86,7% d.Th.)

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{Co}$ (228,18)

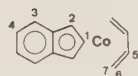
Co

Ber. 25,83

Gef. 26,11

MS: 228 (M^+ , 42%), 174 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}^+$, 100%), 115 (C_9H_7^+ , 71%)

^1H -NMR (d-THF, GT, 400 MHz)



Kern	ppm	Int.
1	5,97	1
2	5,32	2
3	7,17	2
4	6,89	2
5	4,33	2
6	1,89	2
7	-0,72	2

7.3.1.2. Darstellung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_5)$ (42)

Zu 1,9 g (8,25 mmol) festem 40 wurden bei 0°C 8 ml Methylbutadien gegeben. Nach 20 min wurde nicht umgesetztes Dien im ÖV bei 20°C abkondensiert und der Rückstand in 50 ml Hexan gelöst. Man filtrierte (D_4) von wenig Unlöslichem ab und kühlte das Filtrat auf -78°C ab. Es fielen dunkelrote Kristalle aus, die mit wenig kaltem n-Pentan

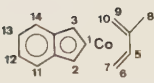
gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,63 g (81,5% d.Th.)

$C_{14}H_{15}Co$ (242,21)

MS: 242 (M^+ , 56%), 174 ($C_9H_7Co^+$, 100%), 115 ($C_9H_7^+$, 36%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,92	t	1
	2	5,29	m	1
	3	4,93	m	1
	5	4,07	dd	1
	6	1,85	dd	1
	7	-0,67	dd	1
	8	1,44	s	3
	9	1,74	d	1
	10	-0,62	d	1
	11	6,95	m	1
	12	6,75	m	1
	13	6,86	m	1
	14	6,79	m	1

7.3.1.3. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_2H_4Me_2)$ (43)

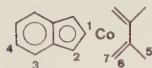
400 mg (1,74 mmol) festes 40 wurden mit 3 ml 2,3-Dimethylbutadien bei 0°C umgesetzt. Aufgearbeitet wurde wie in 7.3.1.2. beschrieben.

Ausbeute: 340 mg (76,4% d.Th.) schwarzrote Kristalle

$C_{15}H_{17}Co$ (256,24)

MS: 256 (M^+ , 38%), 174 ($C_9H_7Co^+$, 100%), 115 ($C_9H_7^+$, 36%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 400 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	6,04	t	1
2	5,13	d	2
3	6,81	d	2
4	6,76	d	2
5	1,37	s	6
6	1,77	d	2
7	-0,67	d	2

7.3.1.4. Darstellung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(1,5\text{-cod})$ (44)³⁰⁾

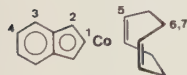
410 mg (1,78 mmol) festes 40 wurden bei 20°C mit 10 ml 1,5-COD versetzt und 20 min gerührt. Nach Abkondensieren des nicht umgesetzten Diens wurde in 50 ml Et_2O aufgenommen, filtriert (D_4), bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und bei -78°C abgestellt. Es schieden sich orangefarbene Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 420 mg (83,5% d.Th.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{Co}$ (282,27)

MS: 282 (M^+ , 100%), 252 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{CoC}_6\text{H}_6^+$, 51%), 174 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}^+$, 71%),
115 (C_9H_7^+ , 76%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-THF, GT, 80 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	5,98	t	1
2	4,19	d	2
3	7,31	m	2
4	7,26	m	2
5	3,41	m	4

6	2,05	m	4
7	1,36	m	4

7.3.1.5. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_6H_8)$ (45)

a) aus 40 und 1,3-Cyclohexadien

760 mg (3,3 mmol) festes 40 wurden bei $-30^{\circ}C$ mit 3 ml 1,3-Cyclohexadien versetzt. Unter Ethenentwicklung färbte sich die Lösung sofort rotbraun. Man ließ im evakuierten Reaktionsgefäß 16 h bei $20^{\circ}C$ nachreagieren, kondensierte nicht umgesetztes Olefin im ÖV ab und nahm in 15 ml Hexan auf. Es wurde filtriert (D_4) und das Filtrat bei $-78^{\circ}C$ abgestellt. Das Produkt fiel in Form orangefarbener Plättchen aus, die von der Mutterlauge befreit, mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und bei $20^{\circ}C$ im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 680 mg (81,0% d.Th.)

b) aus 40 und 1,4-Cyclohexadien

Zu 620 mg (2,69 mmol) festem 40 wurden bei $-30^{\circ}C$ 3 ml 1,4-Cyclohexadien gegeben. Man ließ 2 h bei $-30^{\circ}C$ stehen und kondensierte anschließend nicht umgesetztes Dien im HV ab. Das Produkt wurde wie unter a) aufgearbeitet.

Ausbeute: 560 mg (81,8%)

c) aus 40 und Acetylen

Ein 150-ml-Reaktionsgefäß mit 1,15 g (5,0 mmol) 40 in 50 ml THF ($-30^{\circ}C$) wurde evakuiert und an ein mit 2 l Acetylen unter Normaldruck

gefülltes Vorratsgefäß angeschlossen. Die Lösung färbte sich langsam orangefarben. Man ließ 2 Tage bei dieser Temperatur reagieren, kondensierte bei 20°C alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab (das Kondensat enthielt 96 mg (1,22 mmol) Benzol), nahm den Rückstand in 50 ml n-Pentan auf und filtrierte über Al₂O₃ (7% H₂O). Es wurde mit weiterem Pentan so lange nachgewaschen, bis nur noch farbloses Lösungsmittel ablief. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels fiel 45 in reiner Form an.

Ausbeute: 0,64 g (50,4% d.Th.)

Die nach a), b) und c) dargestellten Substanzen weisen übereinstimmend die nachfolgenden analytischen Daten auf.

C₁₅H₁₅Co (254,20)

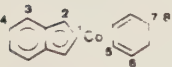
Co

Ber. 23,18

Gef. 23,38

MS: 254 (M⁺, 32%), 252 (C₉H₇CoC₆H₆⁺, 10%), 174 (C₉H₇Co⁺, 100%),
115 (C₉H₇⁺, 36%)

¹H-NMR (d-THF, GT, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,15	t	1
	2	4,87	d	2
	3	7,34	m	2
	4	6,98	m	2
	5	4,52	m	2
	6	2,95	m	2
	7	0,75	m	2
	8	0,23	m	2

Eine Lösung von 0,9296 g (3,66 mmol) 45 in 15 ml THF nahmen bei 20°C an der Gasbürette im Verlauf von 16 h 174,5 ml CO auf (99,5% d.Th.). Im Kondensat konnten 248 mg 1,3-Cyclohexadien nachgewiesen werden (85% d.Th.). Der Rückstand wurde als $(C_9H_7)Co(CO)_2$ identifiziert.

7.3.1.6. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_7H_8)$ (46)

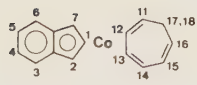
180 mg (0,78 mmol) festes 40 wurden bei 20°C mit 10 ml CHT versetzt. Nach 30 Minuten wurde nicht umgesetztes Trien im ÖV bei 20°C abkondensiert und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Man filtrierte (D_4) von wenig Unlöslichem ab und stellte das Filtrat bei -78°C ab. Es schieden sich farnblattartige, rotviolette Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 120 mg (57% d.Th.)

$C_{16}H_{15}Co$ (266,23)

MS: 266 (M^+ , 52%), 150 ($C_7H_7Co^+$, 100%), 115 ($C_9H_7Co^+$, 54%),
91 ($C_7H_7^+$, 78%)

1H -NMR (d-THF, -40°C, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,54	m	1
	2	5,25	d	1
	7	5,18	d	1
	3	7,28	d	1
	6	7,22	d	1
	4	6,95	m	2
	5	6,95	m	2
	11	3,36	m	1
	12	4,19	m	1
	13	4,43	m	1
	14	3,11	t	1

15	5,16	m	1
16	4,80	m	1
17	1,56	d	1
18	0,29	d	1

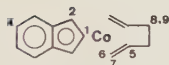
7.3.1.7. Darstellung von $(C_9H_7)Co(C_6H_{10})$ (47)

500 mg (2,17 mmol) festes 40 wurden bei 0°C mit 10 ml 1,5-Hexadien versetzt. Es setzte sofort intensive Ethenentwicklung ein. Nach 1 h bei 20°C wurde nicht umgesetztes Dien im ÖV abkondensiert und der Rückstand in 10 ml Hexan aufgenommen. Man filtrierte (D_4) und stellte das Filtrat bei -78°C ab. Es schieden sich dunkelrote Blättchen ab, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden. Ausbeute: 420 mg (75,5% d.Th.)

$C_{15}H_{17}Co$ (256,24)

MS: 256 (M^+ , 57%), 174 ($C_9H_7Co^+$, 70%), 115 ($C_9H_7^+$, 100%)

1H -NMR (d-THF, GT, 400 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	5,60	t	1
2	3,93	d	2
3	7,06	m	2
4	7,06	m	2
5	3,41	m	2
6	2,38	d	2
7	0,85	d	2
8	1,86	m	2
9	0,88	m	2

7.3.2. Umsetzungen von Indenylbis(ethen)cobalt mit Alkinen

7.3.2.1. Darstellung von $(C_9H_7)Co[C_6H_4(C_6H_5)_4]$ (48)

1,38 g (7,75 mmol) Tolan in 50 ml Et₂O wurden bei -78°C mit 690 mg (3,0 mmol) 40 versetzt. Man rührte 16 h bei 20°C und engte anschließend auf 10 ml ein. Nach Zugabe von 80 ml Hexan wurde filtriert (D₄) und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Man erwärmte, bis alles in Lösung war, und stellte die Lösung bei -30°C ab. Es schieden sich schwarzrote, würfelförmige Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mit Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,24g (74,1% d.Th.)

$C_{39}H_{31}Co$ (558,62)

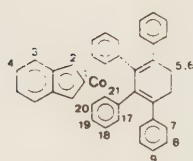
Co

Ber. 10,55

Gef. 10,89

MS: 558 (M^+ , 18%), 443 ($CoC_6H_4Ph_4^+$, 66%), 441 ($CoC_6H_2Ph_4^+$, 100%),
384 ($C_6H_4Ph_4^+$, 68%), 293 (42%), 115 ($C_9H_7^+$, 65%)

¹H-NMR (d-THF, GT, 400 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	5,97	t	1
2	4,38	d	2
3	5,91	d	2
4	7,01	d	2
5	1,82	m	2
6	0,96	m	2
7	7,20	m	4
[8			
18	6,88	m	8
19			

9	6,76	t	2
17	7,03	m	2
20	6,60	t	2
21	6,46	d	2

IR: 760 cm^{-1} (s), 743 cm^{-1} (s), 700 cm^{-1} (s)

7.3.2.2. Darstellung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_4]$ (49)

In eine Lösung von 820 mg (3,56 mmol) 40 in 40 ml Et_2O wurden bei -78°C 5,12 g (31,6 mmol) Hexafluorbutin(2) kondensiert. Man ließ langsam auf 20°C kommen und kondensierte nach 2 h alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Es wurde in 60 ml Et_2O aufgenommen, filtriert (D_4), auf ca. 30 ml eingeeengt und bei -30°C abgestellt.

Es schieden sich orangegelbe Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, zweimal mit kaltem Et_2O gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

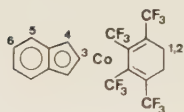
Ausbeute: 1,27 g (67,8% d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{CoF}_{12}$ (526,21)

	Co	C	H
Ber.	11,20	43,37	2,11
Gef.	11,12	43,48	2,29

MS: 526 (M^+ , 8%), 193 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{CoF}^+$, 12%), 174 ($\text{C}_9\text{H}_7\text{Co}^+$, 100%),
115 (C_9H_7^+ , 39%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 80 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	0,29	m	2
2	1,35	m	2
3	5,02	t	1
4	5,35	d	2
[5	6,8-7,3	m	4
6			

IR: 1000-1280 cm^{-1} (vs, C-F)

7.3.2.3. Darstellung von $(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_4)$ (50)

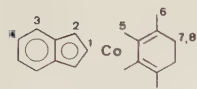
650 mg (2,82 mmol) 40 in 30 ml THF wurden bei -30°C mit 8,10 g (150 mmol) 2-Butin versetzt. Nach 5 Tagen war eine klare, rote Lösung entstanden, aus der bei -78°C 0,42 g (2,6 mmol) Hexamethylbenzol auskristallisierten. Dieses wurde abfiltriert (D_4) und das Filtrat bei -40 bis -30°C im HV zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in Hexan aufgenommen und Unlösliches abfiltriert. Nach Abkondensieren des Hexans erhielt man einen Rückstand, der an Al_2O_3 (7% H_2O) mit Pentan chromatographiert wurde (nur eine Pentan-lösliche, farbige Komponente). Das Produkt war durch geringe Mengen C_6Me_6 verunreinigt.

Ausbeute: 0,26 g (ca. 25% d.Th.)

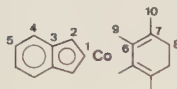
$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{Co}$ (310,33)

MS: 310 (M^+ , 100%), 192 ($\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Co}^+$, 100%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 200 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,59	t	1
	2	4,56	d	2
	3	6,9	m	4
	5	1,30	s	6
	6	1,24	s	6
	7	1,38	m	2
	8	0,56	m	2

$^{13}\text{C-NMR}$ (d-Toluol, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	88,1	d	174
	2	76,2	d	174
	3	100,2	s	
	4	122,6	d	159
	5	121,5	d	159
	6	86,5	s	
	7	61,7	s	
	8	32,0	dd	125/131
	9	12,4	q	126
	10	25,4	q	125

7.3.2.4. Darstellung von $[(\text{C}_9\text{H}_7)\text{Co}]_2\{\mu\text{-C}_2[\text{CMe}_2(\text{OMe})]_2\}$ (51)

1,58 g (6,86 mmol) 40 in 40 ml n-Pentan wurden bei -78°C mit 2 ml (10,2 mmol) 2,5-Dimethoxy-2,5-dimethylhexin(3)versetzt. Unter kräftigem Rühren ließ man langsam auf 20°C kommen, wobei eine schmutzig violette, aber klare Lösung entstand. Nach 3 h bei 20°C wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und dann im HV abkondensiert. Sodann wurde der Rückstand bei 20°C in 30 ml Hexan gelöst und vom Unlöslichen abfiltriert (D_4). Bei -30°C fielen aus dem Filtrat tiefviolette, plättchenförmige Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, einmal mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

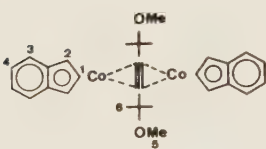
Ausbeute: 1,36 g (76,4% d.Th.)

$C_{28}H_{32}Co_2O_2$ (518,43)

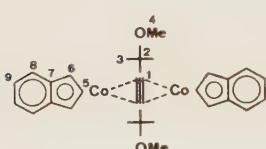
	Co	C	H
Ber.	22,74	64,87	6,22
Gef.	22,84	65,00	6,16

MS: 518 (M^+ , 0.6%), 348 ($(C_9H_7)_2Co_2^+$, 100%), 289 ($(C_9H_7)_2Co^+$, 81%),
174 ($C_9H_7Co^+$, 49%), 115 ($C_9H_7^+$, 91%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 200MHz)

	Kern	ppm	Int.
	1	2,62	1
	2	3,24	2
	3	5,58	2
	4	6,39	2
	5	2,25	3
	6	1,25	6

^{13}C -NMR d-Toluol, $-30^\circ C$, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	135,6	s	
	2	75,8	s	
	3	27,3	q	127
	4	49,5	q	140
	5	100,0	d	174
	6	73,2	d	177
	7	111,9	s	
	8	125,4	d	161
	9	125,5	d	161

IR: 1590 cm^{-1} (m, $Co-||| - Co$)

7.3.2.5. Umsetzung von 51 mit CO

Eine Lösung von 540 mg (1,14 mmol) 51 in 40 ml Hexan wurde an einer Gasbürette bei 20°C mit CO umgesetzt. Innerhalb von 4 h entstand unter Aufnahme von 120 ml CO (109% d.Th.) eine ockerfarbene Lösung. Diese wurde im ÖV bei 20°C von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Den Rückstand nahm man in Hexan auf und filtrierte (D_4) vom Unlöslichen ab. Abkühlen des Filtrates auf -78°C führte zur Kristallisation von $(C_9H_7)Co(CO)_2$ in Form orangefarbener Plättchen, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

Ausbeute: 330 mg (63,0% d.Th.)

7.3.2.6. Darstellung von $(C_9H_7)Co(CO)_2$ (52) aus 40 und CO

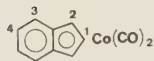
An einer Gasbürette wurden 1,2598 g (5,48 mmol) 40 in 20 ml n-Heptan bei 0°C mit CO umgesetzt. Das Edukt 40 ging unter Aufnahme von 252,5 ml CO (96,4% d.Th.) und Abgabe von 243,5 ml Ethen (93% d.Th.) in Lösung. Es wurde filtriert (D_4) und das Filtrat bei -78°C abgestellt. Das Produkt fiel in Form brauner Schuppen an, die von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

Ausbeute: 1,09 g (86,6% d.Th.)

$C_{11}H_7CoO_2$ (230,11)

MS: 230 (M^+ , 17%), 202 ($M^+ - CO$, 2.8%), 174 ($C_9H_7Co^+$, 100%),
115 ($C_9H_7^+$, 89%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 80 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,07	t	1
	2	4,83	d	2
	3	6,95	s	2
	4	6,90	s	2

IR: 2005 cm^{-1} (vs, C=O), $1940\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$ (vs, C=O)

7.4. Synthesen mit $\text{M}_A[\text{Co}(\text{cod})_2]$

7.4.1. Reaktionen mit Elektrophilen unter Angriff eines C_8H_{12} -Liganden

7.4.1.1. Darstellung von η^3 -Trimethylsilylcyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (57)

Eine Lösung von 12,1 g (29,6 mmol) $\text{K}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ (2b) in 150 ml THF wurde auf -78°C gekühlt und mit 9,88 g (91,0 mmol) Trimethylchlorsilan in 30 ml THF versetzt. Anschließend ließ man unter Rühren auf 20°C kommen. Die Lösung nahm dabei mehr und mehr eine tiefbraune Farbe an. Nach 12 h wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und dann HV abkondensiert. Sodann nahm man den Rückstand in 200 ml Hexan auf und filtrierte (D_4). Aus dem Filtrat schieden sich bei -78°C schwarzbraune Kristalle ab, die zweimal mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

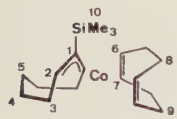
Ausbeute: 8,54 g (82,9% d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{CoSi}$ (348,49)

	Co	Si
Ber.	16,91	8,06
Gef.	16,78	7,88

MS: 348 (M^+ , 10%), 73 (Me_3Si^+ , 100%)

^{13}C -NMR (d-THF, 0°C, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	119,6	s	
	2	78,4	d	155
	6	76,2	d	150
	7	75,3	d	156
	3	32,5	t	125
	4	31,9	t	128
	8	31,7	t	128
	9	30,1	t	128
	5	22,9	t	124
	10	-0,7	q	119

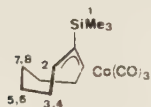
IR: 834 cm^{-1} (s)

1,0357 g (2,97 mmol) 57 nahmen bei 20°C in Toluol 190 ml H_2 auf (3 H_2 /Co mit 89% d.Th.); im Kondensat wurden 309 mg c-Octan (96% d.Th.) nachgewiesen.

723,1 mg (2,07 mmol) 57 nahmen bei 20°C in Toluol 147,5 ml CO auf (98,7% d.Th. für 3 CO/Co); das Kondensat enthielt 190,7 mg 1,5-COD (85% d.Th.). Der Kondensationsrückstand wurde durch MS und 1H -NMR als $C_8H_{12}SiMe_3Co(CO)_3$ (76) identifiziert.

MS: 324 (M^+ , 0,8%), 296 ($M^+ - CO$, 31%), 268 ($M^+ - 2 CO$, 17%),
 266 (69%), 238 ($M^+ - 3 CO - 2 H$, 70%), 220 (99%), 218 (89%),
 73 (Me_3Si^+ , 100%)

$^1\text{H-NMR}$ (d-Toluol, GT, 400 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.
1	0,01	s	9
2	4,11	t	2
3	2,29	m	2
[4	1,75	m	2
7			
[5			
6	1,24	m, br	5
8			

7.4.1.2. Darstellung von η^3 -Trimethylgermylcyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (58)

Eine Lösung von 17,47 g (41 mmol) $\text{Li(THF)}_2[\text{Co(cod)}_2]$ (2a) in 150 ml THF wurde bei -78°C tropfenweise mit 5,2 ml (42,1 mmol) Trimethylchlorgerman versetzt. Man ließ langsam auf 20°C kommen, rührte 16 h nach und kondensierte anschließend alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Der Rückstand wurde in 100 ml Hexan aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert (D_4). Aus dem dunkelbraunen Filtrat fielen bei -78°C nadelförmige, schwarze Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit und nochmals aus Hexan umkristallisiert wurden. Die Trocknung erfolgte bei -78°C bis 20°C im HV.

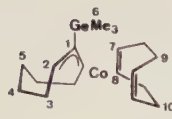
Ausbeute: 8,21 g (51,0% d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{CoGe}$ (393,00)

	Co	Ge
Ber.	15,00	18,47
Gef.	14,92	18,28

MS: 394 (M^+ , 8%), 164 ($\text{C}_8\text{H}_9\text{Co}^+$, 100%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C , 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	120,8	s	
	2	77,4	d	155
	7	75,1	d	152
	8	74,3	d	156
	3	32,3	t	126
	4	31,6	t	126
	9	31,1	t	126
	10	29,4	t	126
	5	22,3	t	124
	6	-1,5	q	125

IR: 595 cm^{-1} (m, Ge-C), 565 cm^{-1} (m, Ge-C)

7.4.1.3. Darstellung von η^3 -Trimethylstannylcyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (59)

Eine Lösung von 6,65 g (15,6 mmol) $\text{Li}(\text{THF})_2[\text{Co}(\text{cod})_2]$ in 150 ml THF wurde bei -78°C portionsweise mit einer Lösung von 3,16 g (15,9 mmol) Trimethylzinnchlorid in 20 ml THF versetzt. Man ließ langsam auf 20°C kommen, rührte 4 Stunden nach und kondensierte bei 20°C alle flüchtigen Bestandteile im ÖV ab. Sodann nahm man den Rückstand in 50 ml n-Hexan auf, filtrierte ($\text{D}_4, 20^\circ\text{C}$) vom Unlöslichen ab und stellte das Filtrat bei -78°C ab. Es schieden sich schwarzbraune Kristallnester ab, die von der Mutterlauge befreit, einmal mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 0°C getrocknet wurden.

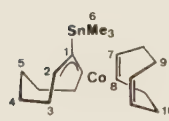
Ausbeute: 2,77 g (40,4% d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{CoSn}$ (439,09)

	Co	Sn
Ber.	13,42	27,03
Gef.	13,25	26,63

MS: 440 (M^+ , 15%), 328 ($C_8H_8SnMe_3Co^+$, 23%), 274 ($C_8H_13SnMe_3^+$, 35%),
165 (Me_3Sn^+ , 100%), 137 (50%), 113 (72%), 79 (82%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, $-30^\circ C$, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	
	1	120,6	s	
	2	78,0	d	
	7	77,1	d	
	8	75,3	d	
	3	33,0	t	
	4	32,2	t	
	9	31,6	t	
	10	29,4	t	
	5	22,7	t	
	6	-8,9	q	
				$J(^{119}SnC) = 390 \text{ Hz}$
				$J(CH) = 128 \text{ Hz}$

IR: 526 cm^{-1} (m, Sn-C), 509 cm^{-1} (m, Sn-C)

7.4.1.4. Darstellung von η^3 -Cyclooctenyl(1-diethylboryl-1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (60)

52,9 g (129 mmol) $K[Co(cod)_2]$ (2b) wurden in 300 ml Hexan aufgeschlämmt und bei $-78^\circ C$ tropfenweise mit 15,1 ml (124 mmol) Et_2BCl versetzt. Man ließ langsam auf $20^\circ C$ kommen, wobei das Cobaltat in Lösung ging. Nach einer Stunde wurde die tiefbraune Lösung filtriert (D_4) und bei $-78^\circ C$ abgestellt. Innerhalb von 2 Tagen schied sich ein schwarzbrauner Kristallkuchen ab, der von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei $0^\circ C$ ge-

trocknet wurde.

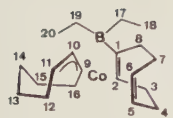
Ausbeute: 31,5g (71,0% d.Th.)

$C_{20}H_{34}CoB$ (344,24)

	Co	C	H	B
Ber.	17,12	69,78	9,96	3,14
Gef.	17,22	69,66	9,79	3,06

MS: 344 (M^+ , 16%), 234 ($M^+ - C_8H_{14}$, 22%), 206 ($M^+ - C_8H_{13} - Et$, 63%),
 204 (69%), 176 ($Et_2BC_8H_{11}^+$, 52%), 79 ($C_5H_8B^+$, 50%),
 67 ($C_4H_8B^+$, 88%), 41 ($C_2H_6B^+$, 100%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, $-30^\circ C$, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	$J(CH)$ in Hz
	1	102,3	s	
	2	85,8	d	148
	3	34,6	t	128
	4	31,7	t	128
	5	73,0	d	152
	6	74,9	d	152
	7	34,5	t	128
	8	32,7	t	125
	9	76,4	d	158
	10	107,0	d	158
	11	60,7	d	156
	12	27,4	t	127
	13	29,6	t	126
	14	22,4	t	124
	15	28,6	t	125
	16	30,2	t	128
	17	14,6	t	114
	18	10,5	q	125
	19	14,2	t	118
	20	11,0	q	125

Die Zuordnung wurde durch eine 2D-INADEQUATE-messung abgesichert.

^{11}B -NMR (d-Toluol, $-30^\circ C$, 300 MHz)

$\delta = 53,4$ ppm

1,9103 g (5,55 mmol) 60 in n-Heptan nahmen bei 20°C 481 ml H₂ auf (3,6 H₂/Co). Neben 8 ml Ethan ließen sich im Kondensat 170 mg (1,55 mmol) c-Octen und 800 mg (7,41 mmol) c-Octan nachweisen.

2,1839 g (6,34 mmol) 60 nahmen in Toluol bei 20°C 763 ml CO auf (100,2% d.Th. für 5 CO/Co). Als Reaktionsprodukte ließen sich im Gasraum 25 ml H₂ (1,0 mmol) und 31 ml Ethan (1,3 mmol) und im Kondensat 20 mg 1,3-COD (0,2 mmol) nachweisen.

7.4.1.5. Darstellung von η^3 -Cyclooctenyl(1-dicyclohexylphosphino-1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (62a)

Eine auf -78°C gekühlte Lösung von 18,08 g (44,1 mmol) K[Co(cod)₂] (2b) in THF wurde unter starkem Rühren mit 12,3 g (44,4 mmol) Dicyclohexylbromphosphan in 80 ml THF versetzt. Man ließ langsam auf 20°C kommen; der Reaktionsansatz färbte sich dabei tiefrot. Nach 2 h wurde das Lösungsmittel im HV bei 20°C abkondensiert und der feste Rückstand in 200 ml Toluol aufgenommen. Filtration (D₄) und mehrmaliges Nachwaschen mit kleinen Mengen warmem Toluol, sowie Waschen mit 50 ml warmem THF führten zu einem Filtrat, das mit 200 ml n-Pentan versetzt wurde. Nachdem nochmals filtriert worden war, engte man das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation ein und stellte es bei -30°C ab. 62a fiel als rotes, mikrokristallines Pulver an, das durch Filtration (D₃) abgetrennt, mehrfach mit n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurde. Aus der Mutterlauge läßt sich weiteres Produkt isolieren. Größere Kristalle können durch Umkristallisieren aus warmem THF erhalten werden.

Ausbeute: 6,19 g (31,3% d.Th.)

$C_{28}H_{46}CoP$ (472,59)

	Co	P
Ber.	12,47	6,55
Gef.	12,60	6,55

1,192 g (2,52 mmol) 62a nahmen bei 20°C unter Bildung einer hellroten, klaren Lösung 105 ml CO auf (109% d.Th. für 2 CO/Co).

7.4.1.6. Darstellung von η^3 -Cyclooctenyl(1-diphenylphosphino-1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (62b)

Zu einer Lösung von 50 mmol $K[Co(cod)_2]$ in 200 ml THF wurde innerhalb von 3 h bei -78°C eine Lösung von 11,2 g (50,6 mmol) Diphenylchlorphosphan in 200 ml THF zugetropft. Man ließ unter kräftigem Rühren langsam auf 10°C kommen und kondensierte alle flüchtigen Bestandteile bei 0°C im ÖV ab. Der hierbei anfallende Rückstand wurde eine Stunde im HV getrocknet und anschließend in 200 ml Toluol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung (D_4) schieden sich bei -30°C gut ausgebildete, tiefrote Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge konnte weiteres Produkt gewonnen werden.

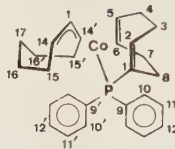
Gesamtausbeute: 10,77 g (46,8% d.Th.)

$C_{28}H_{34}CoP$ (460,49)

	Co	P
Ber.	12,80	6,73
Gef.	12,78	6,68

MS: 460 (M^+ , 0.4%), 352 ($M^+ - C_8H_{12}$, 2.2%), 292 ($C_8H_{11}PPh_2^+$, 2.7%),
110 (C_8H_{14} , 21%), 91 (100%)

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH)	J(PC) in Hz
	1	81,1	s		10,5
	2	80,8	d	152	2,8
	3	38,2	t	126	17,9
	4	36,6	t	125	
	5	72,9	d	152	16,9
	6	72,0	d	162	23,1
	7	35,6	t	126	27,1
	8	42,5	t	126	20,2
	9	136,6	s		
	9'	134,0	s		
	10	137,4	d	160	17,5
	10'	133,5	d	160	13,3
	11	128,9			
	11'	129,1			
	12				
	12'	131,0	d		
	13	101,6	d		
	14	64,6	d	150	
	14'	64,5	d	150	
	15	31,2	t		5,9
	15'	30,0	t		6,6
	16	29,8	t		
	16'	29,7	t		
	17	25,0	t		

^{31}P -NMR (d-Toluol, $-80^\circ C$, 80 MHz)

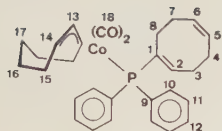
$\delta = -5,8$ ppm (s)

0,979 g (2,13 mmol) 62b nahmen bei $20^\circ C$ in Toluol 105 ml CO auf
(103,8% d.Th. für 2 CO/Co).

Der durch Carbonylierung von 62b entstandene Cobaltkomplex 77 wurde
 ^{31}P - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch charakterisiert.

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)

Kern	ppm	Multipl.	J(CH)	J(PC) in Hz
1	136,3	s		33,9
2	144,0	d	155	16,8
3	30,0	t		16,1
7	31,0	t	128	11,3
8	28,3	t		4,4
4	28,4	t	125	
5	129,6	d	155	
6	129,3	d	155	
9	136,4	s		37,3
10	133,8	d	162	10,6
11	128,7	d	161	9,3
12	130,1	d	161	1,6
13	87,8	d	164	1,8
14	69,0	d	152	5,1
15	36,7	t	128	
16	28,6	t		2,0
17	24,6	t	126	
18	206,6	s		



^{31}P -NMR (d-THF, -80°C , 80 MHz)

$\delta = 71,9$ ppm (s)

7.4.1.7. Darstellung von η^3 -Methylcyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)-cobalt(I) (63)

Eine Lösung von 45,1 mmol $\text{K}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ in 250 ml THF wurde bei -30°C mit 9,20 g (61,7 mmol) Trimethyloxoniumhexafluorophosphat versetzt und innerhalb von 2 h auf 20°C erwärmt. Nach weiteren 12 Stunden bei 20°C wurde die braune Reaktionsmischung am ÖV dann HV bei 20°C vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand nahm man in n-Pentan auf und filtrierte (D_4) vom Unlöslichen ab. Das Produkt fiel nach Abkondensieren des Lösungsmittels bei 0°C im HV als braunes Öl an.

Ausbeute: 5,43 g (41,5% d.Th.)

$C_{17}H_{27}Co$ (290,32)

Co

Ber. 20,30

Gef. 20,52

MS: 290 (M^+ , 34%), 256 (13%), 180 ($C_9H_{13}Co^+$, 34%), 178 ($C_9H_{11}Co^+$, 46%),
164 ($C_8H_9Co^+$, 46%), 138 ($C_6H_7Co^+$, 100%), 124 ($C_5H_5Co^+$, 69%),
113 ($C_4H_6Co^+$, 65%)

7.4.2. Reaktion mit Elektrophil unter Angriff des Metallatoms

7.4.2.1. Darstellung von τ^5 -Trityl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (68)

Eine Lösung von 17,74 g (41,6 mmol) $Li(THF)_2[Co(cod)_2]$ in 200 ml THF wurde bei $-78^\circ C$ mit einer vorgekühlten Lösung ($-78^\circ C$) von 11,56 g (41,5 mmol) Tritylchlorid in 100 ml THF versetzt. Der Reaktionsansatz färbte sich sofort rot, beim Aufwärmen auf $20^\circ C$ wurde er langsam violett. Man ließ 12 h unter Rühren nachreagieren, kondensierte anschließend das THF bei $20^\circ C$ im ÖV ab und nahm den Rückstand in 200 ml Hexan auf. Filtration (D_4) führte zu einem festen Rückstand sowie zu einem roten Filtrat, das verworfen wurde. Durch Extraktion des Rückstandes mit 150 ml Toluol bei $20^\circ C$ erhielt man eine klare Lösung, der 350 ml Et_2O zugesetzt wurden. Bei $-30^\circ C$ schieden sich violette Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit n-Pentan gewaschen und im ÖV bei $20^\circ C$ getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge konnte nach Einengen und Zugabe von Et_2O weiteres Produkt isoliert werden.

Gesamtausbeute: 10,3 g (60,5% d.Th.)

Im Kondensat der Umsetzung von 15,8 g (56,7 mmol) Ph_3CCl mit einer äquimolaren Menge Cobaltat konnten 3,21 g 1,5-COD (52,4% d.Th.), 270 mg 1,3-COD (4,4% d.Th.), 42 mg 1,4-COD und 710 mg c-Octen (11,4% d.Th.) nachgewiesen werden.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{Co}$ (410,45)

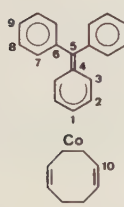
Co

Ber. 14,36

Gef. 14,30

MS: 410 (M^+ , 20%), 302 (Ph_3CCo^+ , 32%), 243 (Ph_3C^+ , 100%),
165 ($\text{C}_{13}\text{H}_9^+$, 98%)

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	78,2	d	171
	2	98,4	d	167
	3	83,5	d	163
	4	112,9	s	
	5	129,2	s	
	6	144,6	s	
	7	130,6	d	158
	8	128,9	d	159
	9	125,5	d	160
	10	73,0	d,br	155
	11	32,0	t	126

Bei -30°C spalten 11 und 12 zu jeweils zwei Signalen 10,10' und 11,11' bei 78,4 und 68 ppm bzw. 32,3 und 31,9 ppm auf.

IR: 1555 cm^{-1} (s, C=C)

1,22g (2,97 mmol) 68 nahmen bei 20°C in 30 ml Toluol 252 ml CO auf (3,53 CO/Co). Im Kondensat ließen sich 257 mg 1,5-COD nachweisen (80% d.Th.).

7.5. Synthesen mit η^3 -Cyclooctenyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I)
und seinen Derivaten

7.5.1. Übertragungsreaktionen

7.5.1.1. Darstellung von η^5 -Cycloheptadienyl(1,5-cyclooctadien)cobalt(I)
aus 57 und CHT

Eine Lösung von 3,27 g (9,38 mmol) 57 in 10 ml CHT wurde 48 h bei 68°C gehalten. Anschließend kondensierte man im ÖV bei 20°C nicht umgesetztes Trien ab, nahm den Rückstand in n-Pentan auf und filtrierte (D_4) vom Unlöslichen ab. Aus dem auf ca. 15 ml eingeeengten Filtrat fiel bei -78°C 71 in Form brauner Kristalle aus, die einmal mit wenig kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.
Ausbeute: 1,33 g (54,5% d.Th.)

$C_{15}H_{21}Co$ (260,25)

Die physikalischen und spektroskopischen Daten von 71 stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein^{86,87}).

7.5.1.2. Darstellung von η^5 -Cycloheptadienyl(1-diethylboryl-1,5-cyclooctadien)cobalt(I) (72)

Eine Lösung von 2,75 g (7,99 mmol) 60 in 25 ml CHT wurde 72 h bei 30°C gehalten. Nach Abkondensieren von nicht umgesetztem CHT im HV verblieb ein rotbraunes Öl, das in 40 ml Hexan aufgenommen wurde. Nach Abfiltrieren (D_4) von wenig Unlöslichem erhielt man eine Lösung, aus der bei -78°C rotbraune Kristalle ausfielen. Diese wurden von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit kleinen Mengen kaltem n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 1,46 g (55,7% d.Th.)

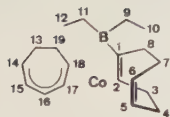
$C_{19}H_{30}BCo$ (328,20)

	Co	B
Ber.	17,96	3,29
Gef.	17,90	3,17

MS: 328 (M^+ , 100%), 270 ($M^+ - 2 C_2H_5$, 15%), 204 (57%),
150 ($C_7H_7Co^+$, 68%), 91 ($C_7H_7^+$, 60%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	88,2	s	
	2	86,5	d	154
	[18	83,9	d	152
	3	33,9	t	125
	[4	33,5	t	122
	7	32,7	t	125
	[8	32,0	t	124
	[5	78,8	d	150
	6	77,8	d	153
	[14	77,2	d	154
	[9	15,2	t	113
	[11	14,0	t	115
	[10	9,8	q	125
	[12	9,2	q	125



[13	37,4	t	125
19	29,2	t	125
[15	99,9	d	162
17	93,1	d	163
16	89,1	d	163

^{11}B -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

$\delta = 61,0 \text{ ppm}$

7.5.1.3. Darstellung von η^3 -Cyclohexenyl(η^6 -benzol)cobalt(I) (73)

a) aus 56 und 1,3-Cyclohexadien

Eine Lösung von 13,24 g (47,9 mmol) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoC}_8\text{H}_{12}$ in 28 ml (294 mmol) 1,3-Cyclohexadien wurde 4 h bei 45 bis 48°C gerührt. Die zunächst braune Lösung färbte sich dunkelrot. Es wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 20°C im ÖV abkondensiert und der Rückstand in 100 ml n-Pentan gelöst. Nach Filtration (D_4) von wenig Unlöslichem erhielt man eine Lösung, aus der sich bei -78°C dunkelrote Kristalle abschieden. Diese wurden von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 9,51 g (91,0% d.Th.)

Im Reaktionskondensat einer Umsetzung von 4,83 g (17,5 mmol) 56 mit 1,3-Cyclohexadien wurden 1,42 g 1,3-COD (37,3% d.Th.), 1,66 g c-Octen (43,6% d.Th.) und 61 mg 1,5-COD (1,6% d.Th.) gefunden.

b) aus 60 und 1,3-Cyclohexadien

Eine Lösung von 1,96 g (5,69 mmol) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoC}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2$ in 8 ml 1,3-Cyclohexadien wurde 12 h auf 40 bis 42°C erwärmt. Man kondensierte

alle flüchtigen Bestandteile bei 20°C im ÖV ab und nahm das zurückgebliebene Öl in 20 ml Hexan auf und filtrierte (D₄) die Lösung. Aus dem Filtrat schieden sich bei -78°C rote Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei 20°C getrocknet wurden.

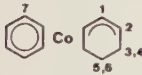
Ausbeute: 550 mg (44,3% d.Th.)

C₁₂H₁₅Co (218,19)

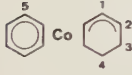
	Co	C	H
Ber.	27,01	66,06	6,93
Gef.	27,04	65,95	6,89

MS: 218 (M⁺, 62%), 138 (C₆H₇Co⁺, 64%), 137 (C₆H₆Co⁺, 100%)

¹H-NMR (d-Toluol, -60°C, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	Int.
	1	5,51	t	1
	2	2,88	m	2
	3	1,41	m	2
	4	1,22	m	2
	5	1,88	m	1
	6	1,38	m	1
	7	5,22	s	6

¹³C-NMR (d-Toluol, -60°C, 400 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	75,1	d	166
	2	49,9	d	153
	3	26,6	t	125
	4	24,5	t	125
	5	86,9	d	168

IR: 3060 cm⁻¹ (m), 3000 cm⁻¹ (m), 2980 cm⁻¹ (m), 1325 cm⁻¹ (m),
1245 cm⁻¹ (m), 760 cm⁻¹ (s), 593 cm⁻¹ (m), 430 cm⁻¹ (s)

997,4 mg (4,57 mmol) 73 nahmen in Hexan bei -40°C 334,4 ml CO auf. (101,6% d.Th. für 3 CO/Co). Die hierbei entstandene, thermisch empfindliche Carbonylverbindung $(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{Co}(\text{CO})_3$ (78) wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

^{13}C -NMR (d-Toluol, -80°C , 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	79,1	d	172
	2	72,1	d	158
	3	25,6	t	128
	4	19,8	t	128
	5	205,6	s	

7.5.1.4. Umsetzung von 60 mit 1,5-COD

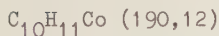
Eine Lösung von 0,86 g (2,50 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{13})\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2)$ (60) in 10 ml 1,5-COD wurde 15 h bei 62°C gehalten. Anschließend kondensierte man im ÖV bei 20°C alle flüchtigen Bestandteile ab und nahm den Rückstand in 15 ml Hexan auf. Nach Filtration (D_4) erhielt man eine Lösung, aus der sich bei -78°C $\text{C}_8\text{H}_9\text{CoC}_8\text{H}_{12}$ (69) in Form hellbrauner Kristallnester abschied. Diese wurden von der Mutterlauge befreit und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 380 mg (55,9% d.Th.)

Das Produkt weist die in der Literatur angegebenen spektroskopischen Daten auf⁶⁰⁾.

7.5.1.5. Darstellung von $\text{CpCo}(\text{C}_5\text{H}_6)$ (74) aus 56 und Cyclopentadien

Eine Lösung von 2,55 g (9,2 mmol) 56 in 15 ml Hexan und 40 ml Cyclopentadien wurde 48 h auf 50°C erwärmt. Anschließend wurden bei 20°C im HV alle flüchtigen Bestandteile abkondensiert und gaschromatographisch analysiert. Neben Lösungsmittel und dimerem Cyclopentadien konnten 761 mg 1,3-COD (38,2% d.Th.), 952 mg c-Octen (46,9% d.Th.) und 150 mg 1,5-COD (7,5% d.Th.) nachgewiesen werden. Der Kondensationsrückstand wurde in 15 ml n-Pentan aufgenommen, die Lösung filtriert (D_4) und bei -30°C abgestellt. Es schieden sich rote Kristalle von 74 ab, die nochmals aus Pentan umkristallisiert und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden. Ausbeute: 810 mg (46,2% d.Th.)



Das Produkt weist die in der Literatur angegebenen analytischen Daten auf¹⁰⁷⁾.

7.5.2. Verdrängungsreaktionen

7.5.2.1. Darstellung von $\text{HCo}(\text{diphos})_2$ aus 57 und diphos

Eine Lösung von 930 mg (2,67 mmol) $(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{SiMe}_3)\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_{12})$ (57) und 2,29 g (5,75 mmol) diphos in 20 ml THF wurde 12 h bei 55°C gehalten. Aus der Lösung fielen rote Kristalle aus, die bei 20°C abfiltriert (D_4), mit wenig THF gewaschen und im ÖV getrocknet wurden. Ausbeute: 1,58 g (69,2% d.Th.)

Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein⁸⁴⁾.

7.5.2.2. Darstellung von HCo(diphos)_2 aus 73 und diphos

530 mg (2,43 mmol) $\text{C}_6\text{H}_6\text{CoC}_6\text{H}_9$ (73) und 1,99 g (5 mmol) diphos wurden analog zu 7.5.2.1. in 15 ml THF bei 55°C miteinander umgesetzt. Nach entsprechender Aufarbeitung wurde HCo(diphos)_2 in Form feiner, roter Kristalle isoliert.

Ausbeute: 1,63 g (79% d.Th.)

7.5.2.3. Darstellung von $(\eta^3\text{-C}_6\text{H}_9)\text{Co(dcpe)}$ aus 73 und dcpe

Eine Lösung von 2,04 g (9,35 mmol) 73 in 40 ml Benzol wurde nach Zugabe von 3,77 g (8,92 mmol) dcpe 2 h auf 60°C erwärmt. Es entstand eine rotbraune Lösung, die im ÖV bei 20°C von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wurde. Man erhielt einen orangegelben Rückstand, der in 50 ml n-Hexan aufgenommen, abfiltriert (D_4), mehrmals mit kleinen Mengen n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,62g (32,3% d.Th.)

Alle analytischen Daten stimmten mit denen von authentischem 79^{59,90)} überein.

7.5.2.4. Darstellung von $(C_8H_{12}BEt_2)Co(dcpe)$ (81)

4,53 g (13,2 mmol) $C_8H_{13}CoC_8H_{11}BEt_2$ und 5,54 g (13,1 mmol) dcpe wurden bei 20°C in 130 ml Et_2O gelöst. Nach 2 Tagen war ein grüner Kristallkuchen ausgefallen. Dieser wurde bei -30°C von der grünen Mutterlauge befreit, mehrfach mit wenig n-Pentan gewaschen und im ÖV bei 20°C getrocknet.

Ausbeute: 5,69 g (65,9% d.Th.)

$C_{38}H_{70}BCoP_2$ (658,6)

	Co	C	H	P	B
Ber.	8,95	69,29	10,71	9,40	1,64
Gef.	9,07	69,16	10,84	9,54	1,52

MS: 658 (M^+ , 0.3%), 355 (100%)

Bei einem entsprechenden Reaktionsansatz mit 5,70 g (16,6 mmol) 60 und einer äquimolaren Menge dcpe wurden im Reaktionskondensat 1,31 g 1,3-COD (73% d.Th.), 45 mg 1,5-COD (2,5% d.Th.), 26 mg c-Octen (1,4% d.Th.) und Spuren 1,4-COD nachgewiesen.

7.5.3. Sonstige Reaktionen

7.5.3.1. Darstellung von $[C_8H_{11}B(C_2H_5)C_2H_4]Co(PMe_3)_2$ (82)

Eine Lösung von 4,5 g (13,1 mmol) $C_8H_{13}CoC_8H_{11}BEt_2$ in 50 ml Hexan wurde bei 20°C mit 2,8 ml (36,8 mmol) PMe_3 versetzt. Es erfolgte sofort eine Verfärbung der Lösung nach orange. Nach 3 h wurde von wenig Un-

löslichem abfiltriert und das Filtrat bei -78°C abgestellt. Es schieden sich orangefarbene Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit, mehrfach mit wenig -78°C kaltem n-Pentan gewaschen und bei 20°C im HV getrocknet wurden.

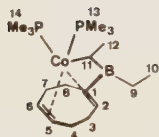
Ausbeute: 3,81 g (75,5% d.Th.)

$\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{BCoP}_2$ (386,20)

	Co	P	B
Ber.	15,26	16,04	2,80
Gef.	15,12	15,96	2,68

MS: 386 (M^+ , 1,6%), 310 ($\text{M}^+ - \text{PMe}_3$, 7%), 282 ($\text{M}^+ - \text{PMe}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$, 18%),
238 (43%), 135 (CoPMe_3^+ , 35%), 76 (PMe_3^+ , 67%), 61 (PMe_2^+ , 100%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH)	J(PC) in Hz	
1	114,8	s			
2	84,2	d	156	4,3	15,2
5	70,4	d	154	n.a.	>3,7
6	79,7	d	150	3,2	5,5
3	30,3	t	123		
4	33,1	t	124	2,7	5,6
7	38,3	t	125	4,6	
8	29,4	t	127	1,3	
9	9,1	t	115		
10	13,8	q	124	1,3	4,0
11	52,9	d	133		
12	21,2	q	122	5,5	
[13	19,6	q	127	2,7	17,7
14	18,9	q	128	5,2	19,7

Die Zuordnung der Signale erfolgte durch eine 2D-INADEQUATE-Messung.

^{31}P -NMR (d-Toluol, -70°C , 300 MHz)

$\delta_{\text{Pa}} = 5,8 \text{ ppm}$

$\delta_{\text{Pb}} = 2,5 \text{ ppm}$

^{11}B -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

$\delta = 21,5 \text{ ppm}$

Setzte man 3,12 g (9,06 mmol) 60 mit 1,6 ml PMe_3 um, so ließen sich im Kondensat der Reaktionslösung 985 mg c-Octen nachweisen (98,8% d.Th.).

7.5.3.2. Darstellung von $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_4)]\text{Co}(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (83)

a) aus 60 und Pyridin

3,05 g (8,86 mmol) 60 wurden in 100 ml n-Pentan bei 0°C mit 10 ml Pyridin versetzt. Die Lösung färbte sich sofort tiefrot. Nach 2 h bei 20°C wurden alle flüchtigen Bestandteile im ÖV und dann im HV abkondensiert. Aufnehmen des Rückstandes in 150 ml Et_2O und Filtration (D_4) ergaben eine Lösung, aus der bei -30°C tiefrote Kristalle ausfielen. Diese wurden von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet. Kühlt man die eingeengte Mutterlauge auf -78°C ab, so konnte weiteres Produkt isoliert werden.

Gesamtausbeute: 2,71g (78,0% d.Th.)

b) Eintopfverfahren

38,0 g (201 mmol) $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}$ wurden gemäß 7.0.5.2. in reines $\text{K}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ überführt. Dieses wurde in 300 ml Hexan aufgeschlämmt und bei -78°C mit 27 ml (222 mmol) Et_2BCl versetzt. Man rührte 2 h bei 20°C , kühlt die nun braune Reaktionsmischung auf -78°C ab und gab 60 ml Pyridin zu. Sodann ließ man auf 20°C kommen, rührte 2 h weiter und filtrierte die blutrote Lösung (D_4). Der Rückstand wurde mit Et_2O

bis zur Farblosigkeit des ablaufenden Filtrats gewaschen (ca. 500 ml). Aus dem Filtrat schieden sich bei -30°C dunkelrote Kristalle ab, die mehrmals mit Pentan gewaschen und im HV bei 20°C getrocknet wurden. Die Mutterlauge wurde im HV bei 20°C von allen flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand in Toluol/Hexan gelöst. Das bei -78°C ausgefallene, feinkristalline Produkt wurde abfiltriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und im HV getrocknet.

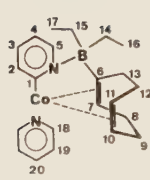
Gesamtausbeute: 43,3 g (54,9% d.Th.)



	Co	C	H	B
Ber.	15,02	67,37	7,71	2,76
Gef.	14,89	67,80	7,76	2,65

MS: Zersetzung der Probe bei Meßbedingungen

^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C , 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	203,7	s	
	2	131,7	d	161
	3	131,2	d	161
	4	118,2	d	166
	5	143,1	d	177
	6	109,9	s	
	7	87,4	d	150
	10	84,9	d	150
	11	81,2	d	151
	9	30,1	t	126
	8	35,0	t	124
	12	34,6	t	126
	13	33,6	t	126
	14	22,2	t	115
	15	14,7	t	113
	16	12,8	q	122
	17	11,4	q	122
	18	150,2	d	181
	19	123,8	d	166
	20	134,4	d	164

^{11}B -NMR (d-Toluol, -30°C , 300 MHz)

$\delta = 2,0 \text{ ppm}$

IR: 756 cm^{-1} (s, 1,2-disubst. Pyridin), 740 cm^{-1} (s),
 695 cm^{-1} (s, monosubst. Pyridin)

Umsetzung von 60 mit d-Pyridin: 41,5 mmol $\text{K}[\text{Co}(\text{cod})_2]$ wurden mit 5,1 ml (42 mmol) Et_2BCl und 10 ml (179 mmol) d_5 -Pyridin wie oben beschrieben umgesetzt. Im Kondensat der Reaktionslösung wurden 4,65 g c-Octen nachgewiesen (102% d.Th.). Zusammensetzung: 88% d_1 -c-Octen, 11% d_0 -c-Octen (massenspektroskopisch bestimmt).

7.5.3.3. Darstellung von $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2$ (84)

Eine Lösung von 2,26 g (5,76 mmol) 83 in 40 ml Et_2O wurden bei 20°C mit CO umgesetzt. Die zunächst blutrote Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Minuten orangegelb. Nach einigen Stunden kondensierte man alle flüchtigen Bestandteile im HV bei 20°C ab. Das Kondensat enthielt 455 mg Pyridin (101% d.Th.). Der Rückstand wurde in 50 ml Hexan gelöst, die Lösung filtriert (D_4) und auf 20 ml eingengt. Bei -78°C schieden sich kleine, zitronengelbe Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit und bei 20°C im ÖV getrocknet wurden.

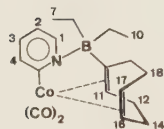
Ausbeute: 1,77 g (83,2% d.Th.)

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{CoBNO}_2$ (369,16)

	C	H	Co	B
Ber.	61,82	6,83	15,96	2,93
Gef.	61,66	6,94	16,08	2,75

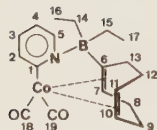
MS: 369 (M^+ , 0.8%), 341 ($M^+ - CO$, 26%), 313 ($M^+ - 2 CO$, 58%),
284 ($M^+ - 2 CO - C_2H_5$, 100%), 202 (85%)

1H -NMR (d-Toluol, GT, 200 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	Int.	J(HH) in Hz
1	7,68	d	1	$J_{1,2} = 5,9$
2	6,17	t	1	
3	6,41	t	1	$J_{2,3} = 7,3$
4	7,29	d	1	
11	3,54	d	1	$J_{3,4} = 8,0$
16	3,66	m	1	
17	4,05	m	1	$J_{1,3} = 1,9$
12	3,02	m	1	
18	2,77	m	1	$J_{2,4} = 1,5$
14	1,91	m	1	
	2,34	m	3	$J_{1,4} = 0,8$
	1,63	m	2	
	1,16	m	2	
7	0,95	t	7	
10	0,84	t	7	
	0,55	m	1	

^{13}C -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)



Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
1	185,6	s	
2	139,7	d	167
3	134,3	d	162
4	119,0	d	167
5	147,0	d	181
6	126,4	s, br	
7	92,8	d	153
8	36,9	t	127
9	28,4	t	128
10	93,1	d	157
11	97,3	d	155
12	37,2	t	127
13	30,7	t	128
[14	16,1	t, br	
[15	10,4	q	122
[16	10,2	q	122
17	206,7	s	
18	207,7	s	

^{11}B -NMR (d-THF, GT, 300 MHz)

$\delta = 1,0 \text{ ppm}$

IR: 2012 cm^{-1} (vs), 1960 cm^{-1} (vs, C=O), 763 cm^{-1} (s),
 745 cm^{-1} (s), 545 cm^{-1} (s, o-subst. Pyridin)

7.5.3.4. Darstellung von $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{NC}_5\text{H}_4)]\text{Co}(\text{PMe}_3)_2$ (85)

Eine Lösung von 4,18 g (10,7 mmol) 83 in 50 ml Et_2O wurde bei 20°C unter kräftigem Rühren mit 2,6 ml (34,2 mmol) PMe_3 versetzt. Nach 16 h wurde das Lösungsmittel und nicht umgesetztes PMe_3 im HV abkondensiert und der Rückstand wieder in Et_2O aufgenommen. Es wurde filtriert (D_4) und das Filtrat bis zur beginnenden Kristallisation eingeengt. Bei -30°C schieden sich rote Kristalle ab, die von der Mutterlauge befreit und im HV bei 20°C getrocknet wurden.

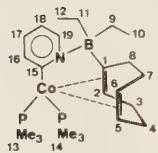
Ausbeute: 3,45 g (69,5% d.Th.)

$\text{C}_{23}\text{H}_{43}\text{CoBNP}_2$ (465,26)

	Co	P	B
Ber.	12,67	13,31	2,32
Gef.	12,69	13,40	2,38

MS: 389 ($\text{M}^+ - \text{PMe}_3$, 13%), 360 ($\text{M}^+ - \text{PMe}_3 - \text{C}_2\text{H}_5$, 19%), 313 ($\text{M}^+ - 2 \text{PMe}_3$, 24%),
 285 ($\text{M}^+ - 2 \text{PMe}_3 - \text{C}_2\text{H}_4$, 77%), 61 (PMe_2^+ , 100%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, -30°C , 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH)	J(PC) in Hz	
	1	118,1	s			
	2	83,2	d	146	5,6	5,6
	5	66,7	d	154	4,1	
	6	78,4	d	152	11,2	6,1
	3	31,1	t	127		
	4	35,2	t	124	6,1	
	7	40,0	t	124	10,2	
	8	29,2	t	126	4,1	
	9	17,6	t			
	11	15,3	t			
	10	11,5	q	122		
	12	11,2	q	120		
	13	19,3	q		21,4	7,1
	14	18,8	q		13,2	2,0
	15	204,5	s		37,6	5,1
	16	141,0	d	158	11,2	3,0
	17	127,5	d			
	18	114,5	d	166		
	19	144,4	d	177		

^{31}P -NMR (d-Toluol, -80°C , 80 MHz)

$$\delta_{\text{Pa}} = -0,7 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{Pb}} = -5,1 \text{ ppm}$$

^{11}B -NMR (d-Toluol, GT, 300 MHz)

$$\delta = 0,6 \text{ ppm}$$

7.5.3.5. Darstellung von $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{Co}(\text{CO})_2$ (86)

Eine Lösung von 16,83 g (48,9 mmol) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{CoC}_8\text{H}_{11}\text{BEt}_2$ in 200 ml Hexan wurde bei 20°C unter Rühren mit 30 ml 2-Methylpyridin versetzt. Nach 16 h hatte sich eine orangebraune Lösung gebildet, die bei 20°C im HV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit wurde. Nach Aufnahme des Rückstandes in 200 ml Et_2O wurde filtriert (D_4) und das Filtrat bei

20°C mit CO umgesetzt. Nachdem alle flüchtigen Bestandteile wiederum im HV bei 20°C entfernt worden waren, wurde das zurückgebliebene gelbbraune Öl im HV bei 100°C Badtemperatur destilliert. Zur weiteren Reinigung nahm man in 80 ml Hexan auf, filtrierte von wenig Unlöslichem ab (D₄) und kondensierte im HV das Lösungsmittel sowie das durch Thermolyse entstandene 2-Methylpyridin ab.

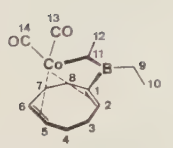
Ausbeute: 5,9 g (41,6% d.Th.) gelbes Öl

C₁₄H₂₀BCoO₂ (290,06)

	Co	B
Ber.	20,32	3,73
Gef.	20,18	3,64

MS: 290 (M⁺, 9%), 262 (M⁺-CO, 47%), 234 (M⁺-2 CO, 100%),
 206 (M⁺-2 CO-C₂H₄, 66%), 176 (M⁺-2 CO-2 C₂H₅, 67%),
 59 (Co⁺, 55%)

¹³C-NMR (d-Toluol, -30°C, 300 MHz)

	Kern	ppm	Multipl.	J(CH) in Hz
	1	115,5	s	
	2	96,3	d	159
	3	30,8	t	128
	4	32,1	t	128
	5	91,2	d	160
	6	93,8	d	158
	7	34,3	t	127
	8	29,5	t	127
	9	5,2	t	116
	10	12,6	q	124
	11	62,7	d	137
	12	19,9	q	125
	13	211,3	s	
	14	205,9	s	

Die eindeutige Zuordnung erfolgte durch eine 2D-INADEQUATE-Messung.

^{11}B -NMR (d -Toluol, -30°C , 300 MHz)

$$\delta = 22,6 \text{ ppm}$$

IR: 2025 cm^{-1} (vs, C=O), 1980 cm^{-1} (vs, C=O)

7.5.3.6. Cobalt-katalysierte Überführung von Ethen in Butene mit 83 als Katalysator

Auf einen 500-ml-Stahlautoklaven, der eine Lösung von 158,8 mg (0,405 mmol) 83 in 68,9 g Toluol enthielt, wurde bei 20°C Ethen (20 bar) auf-
gepresst. Es wurde kräftig gerührt, wobei ein Ansteigen der Innen-
temperatur bei gleichzeitiger Druckabnahme beobachtet wurde. Innerhalb
von 3 Stunden erwärmte sich die Reaktionslösung unter regelmäßigem
Nachfüllen von Ethen auf 57°C . Das Reaktionsende zeigte sich nach wei-
teren 3 h durch stark abfallende Temperatur und nahezu konstanten
Innendruck. Nicht umgesetztes Ethen sowie das entstandene Buten wurden
in einem Gasometer aufgefangen, die Zusammensetzung der Gasmischung
bestimmte man massenspektroskopisch. Die flüchtigen Bestandteile der
Reaktionslösung wurden am HV abkondensiert und gaschromatographisch
analysiert.

Gasphase:	1788 mmol Butene		
Lösung:	1,44 g	1-Buten	25,7 mmol
	8,16 g	trans-2-Buten	145,7 mmol
	2,69 g	cis-2-Buten	48,1 mmol
	0,31 g	C ₆ -KW	3,7 mmol
	0,04 g	C ₈ -KW	0,4 mmol
Insgesamt:	2008 mmol Butene		
	4 mmol höhere KW		

Die Turn Over Number betrug 4957 bezogen auf Buten.

7.5.3.7. Cobalt-katalysierte Benzolhydrierung mit 62a als Katalysator

569,6 mg (1,16 mmol) 62a in 75,6 g Benzol wurden bei 20°C in einen 500-ml-Stahlautoklaven eingefüllt. Nach Aufpressen von 80 bar Wasserstoff ließ man unter kräftigem Rühren 105 Tage reagieren, wobei in regelmäßigen Abständen Wasserstoff nachgefüllt wurde. Bei Abbruch der Reaktion war der Katalystor nach wie vor aktiv. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im HV abkondensiert und gaschromatographisch bestimmt.

Entstandene Kohlenwasserstoffe:

136 mg Cyclooctan (1,21 mmol) (95% d.Th.)
37,36 g Cyclohexan (445 mmol)

Die TON betrug 384, die TURN-OVER-RATE 3,7 mol Cyclohexan/mol Kat.d.

7.6. Kupplungsreaktionen mit $M_A[Co(C_2H_4)_4]$ als Ausgangsverbindung

7.6.1. Darstellung von η^5 -Cycloheptadienyl(η^4 -trimethylsilylcycloheptatrien)cobalt(I) (87)

2,77 g (6,75 mmol) $Li(tmeda)_2Co(C_2H_4)_4^{(7)}$ wurden bei -78°C mit 15 ml vorgekühltem Cycloheptatrien versetzt. Man ließ unter kräftigem Rühren langsam auf 0°C erwärmen, wobei unter starker Ethenentwicklung eine gelbbraune Lösung entstand. Nach Abkühlen auf -78°C wurden 1,4 ml (11 mmol) Trimethylchlorsilan in 10 ml THF zugegeben und anschließend auf 20°C erwärmt. Die resultierende rote Lösung wurde im ÖV von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Den Rückstand nahm man in 80 ml Pen-

tan auf, filtrierte (D_4) vom Unlöslichen ab und engte das Filtrat auf ca. 25 ml ein. Bei -78°C kristallisierte das Produkt in Form blattartiger, blaßroter Kristalle aus, die von der Mutterlauge befreit, aus Pentan umkristallisiert und bei 0°C im HV getrocknet wurden.

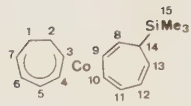
Ausbeute: 810 mg (37,9% d.Th.)

$\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{CoSi}$ (316,41)

	Co	Si
Ber.	18,63	8,88
Gef.	18,60	8,72

MS: 316 (M^+ , 33%), 222 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{SiMe}_3\text{Co}^+$, 100%), 150 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}^+$, 28%), 91 (C_7H_7^+ , 44%), 73 (Me_3Si^+ , 73%)

^{13}C -NMR (d-Toluol, 400 MHz)

	Kern	ppm		Multipl.	$J(\text{CH})$ in Hz
		-100°C	-10°C		
	1	40,7	37,5	t	126
	2	29,1	32,8	t	125
	3	85,6	82,2	d	150
	4	98,1	97,6	d	162
	6	92,4	93,9	d	163
	7	63,4	70,5	d	152
	5	92,1	92,2	d	162
	8	56,4	56,0	d	149
	11	61,3	61,0	d	149
	9	82,5	82,7	d	163
	10	89,7	90,0	d	164
	12	129,0	126,4	d	156
	13	127,5	126,0	d	
	14	35,0	35,9	d	119
	15	-2,4	-2,3	q	119

Bei $T = 310\text{ K}$ werden nur noch drei scharfe Signale bei $-2,3$, $36,4$ und $92,1$ ppm gefunden.

IR: 1615 cm^{-1} ($\text{w}, \text{C}=\text{C}_{\text{frei}}$), 835 cm^{-1} (vs, Si-C)

Literaturverzeichnis

- 1) K. Jonas, R. Mynott, C. Krüger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 88, 808 (1976)
- 2) a. K. Jonas, *Habilitationsschrift*, Bochum 1978
b. K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* 92, 513 (1980)
c. K. Jonas, *Adv. Organomet. Chem.* 19, 97 (1981)
d. K. Jonas, *Pure and Appl. Chem.* 56, 63 (1984) und zit. Lit.
- 3) J. Klocke, *Dissertation*, Bochum 1984
- 4) G. Burkart, *Dissertation*, Bochum 1985
- 5) K. Jonas, V. Wiskamp, unveröffentlichte Ergebnisse
- 6) a. L. Schieferstein, *Dissertation*, Bochum 1978
b. K. Jonas, L. Schieferstein, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979)
c. K. Jonas, L. Schieferstein, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 91, 590 (1979)
- 7) D. Habermann, *Dissertation*, Bochum 1980
- 8) K. Jonas, E. Deffense, unveröffentlichte Ergebnisse
- 9) K. Jonas, E. Deffense, D. Habermann, *Angew. Chem.* 95, 729 (1983)
- 10) R.D.W. Kemmitt, D.R. Russell, *Comprehensive Organomet. Chem.* Vol. 5, 1, Pergamon Press 1982
- 11) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Kobalt-organische Verbindungen Teil 1, Verlag Chemie 1973
- 12) P. Binger, T.R. Martin, R. Benn, A. Rufinska, G. Schroth, *Z. Naturforsch.* 39b, 993 (1984)
- 13) G. Koepe, *Diplomarbeit*, Freiburg i.Br. 1980
- 14) a. R. Köster, G. Seidel, S. Amirkhalili, R. Boese, G. Schmidt, *Chem. Ber.* 115, 738 (1982)
b. C. Froehlich, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 204, 131 (1981)
c. J. Edwin, M.C. Boehm, N. Chester, D.M. Hoffmann, R. Hoffmann, H. Pritzkow, W. Siebert, K. Stumpf, H. Wadepohl, *Organometallics* 2, 1666 (1983)

- d. G. Schmidt, U. Höhner, D. Kampmann,
Z. Naturforsch. 38b, 1094 (1983)
- 15) W. Siebert, J. Edwin, H. Pritzkow,
Angew. Chem. 94, 147 (1982)
- 16) J. Edwin, M. Bochmann, M.C. Böhm, D.E. Brennan, W.E. Geiger,
C. Krüger, J. Pebler, H. Pritzkow, W. Siebert, W. Swiridoff,
H. Wadepohl, J. Weiss, U. Zenneck,
J. Am. Chem. Soc. 105, 2582 (1983)
- 17) a. W.A. Herrmann, C.E. Barnes, R. Serrano, B. Koumbouris,
J. Organomet. Chem. 256, C30 (1983)
b. W.A. Herrmann, C.E. Barnes, Th. Zahn, M.L. Ziegler,
Organometallics 4, 172 (1985)
- 18) H. Lehmkuhl, H.F. Nehl,
Chem. Ber. 117, 3443 (1984)
- 19) R.B. King, P.M. Treichel, F.G.A. Stone,
J. Am. Chem. Soc. 83, 3600 (1961)
- 20) R.G. Hayter, L.F. Williams,
J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1977 (1964)
- 21) a. K. Issleib, F. Krech,
J. Organomet. Chem. 13, 283 (1968)
b. K. Issleib, F. Krech,
Z. Anorg. Allgem. Chem. 328, 21 (1964)
c. K. Issleib, A. Tzschach,
Chem. Ber. 93, 1852 (1960)
- 22) H. Werner, W. Hoffmann,
Angew. Chem. 91, 172 (1979)
- 23) J.M. Coleman, L.F. Dahl,
J. Am. Chem. Soc. 89, 542 (1967)
- 24) A.D. Harley, R.R. Whittle, G.L. Geoffroy,
Organometallics 2, 383 (1983)
- 25) a. M. Arthurs, M. Sloan, M.G.B. Drew, S.M. Nelson,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1975, 1794 und zit. Lit.
b. M. Arthurs, C.M. Regan, S.M. Nelson,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 2053
- 26) R. Cramer,
J. Am. Chem. Soc. 94, 5681 (1972)
- 27) a. R. Cramer, L.P. Seiwel,
J. Organomet. Chem. 92, 245 (1975)
b. H. Werner, R. Feser,
Angew. Chem. 91, 171 (1979)
- 28) E.R. Evitt, R.G. Bergman,
J. Am. Chem. Soc. 102, 7003 (1980)
- 29) a. C.A. Tolman,
Chem. Rev. 77, 313 (1977)

- b. T. Bartik, T. Himmler, H.-G. Schulte, K. Seevogel,
J. Organomet. Chem. 272, 29 (1984)
- 30) H. Bönnemann, W. Brijoux,
in: R. Ugo, Aspects of Homogeneous Catalysis Vol. 5, D. Reidel,
Dordrecht 1984 und zit. Lit.
- 31) H. Bönnemann,
Angew. Chem. 90, 517 (1978)
- 32) H. Bönnemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, W. Meurers, R. Mynott,
W. v. Philipsborn, Th. Egolf,
J. Organomet. Chem. 272, 231 (1984)
- 33) W. Brijoux,
Dissertation, Dortmund 1979
- 34) M. Radermacher,
Dissertation, Aachen 1985
- 35) a. R. Markby, H.W. Sternberg, I. Wender,
Chem. Ind.(London) 1959, 1381
b. W.-S. Lee, H.H. Brintzinger,
J. Organomet. Chem. 127, 93 (1977)
- 36) a. M.D. Rausch, R.A. Genetti,
J. Org. Chem. 35, 3888 (1970)
b. M.D. Rausch,
Pure and Appl. Chem. 30, 528 (1972)
c. R.S. Dickson, H.P. Kirsch,
Aust. J. Chem. 27, 61 (1974) und zit. Lit.
- 37) W.-S. Lee, H.H. Brintzinger,
J. Organomet. Chem. 209, 401 (1981)
- 38) R.G. Beevor, St.A. Frith, J.L. Spencer,
J. Organomet. Chem. 221, C25 (1981)
- 39) H. Yamazaki, N. Hagihara,
J. Organomet. Chem. 21, 431 (1970)
- 40) K. Jonas, G. Koepe, L. Schieferstein, R. Mynott, C. Krüger,
Y.-H. Tsay,
Angew. Chem. 95, 637 (1983), Angew. Chem. Suppl. 1983, 920
- 41) a. J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt, M.R. Thompson, V.W. Day,
J. Am. Chem. Soc. 101, 2768 (1979)
b. J.R. Fritch, K.P.C. Vollhardt,
Angew. Chem. 92, 570 (1980)
- 42) A.D. Clauss, J.R. Shapley, C.N. Wilker, R. Hoffmann,
Organometallics 3, 619 (1984)
- 43) R.B. King, C.A. Harmon,
Inorg. Chem. 15, 879 (1976)
- 44) a. H. Sakurai, J. Hayashi,
J. Organomet. Chem. 39, 365 (1972)

- b. H. Sakurai, J. Hayashi,
J. Organomet. Chem. 70, 85 (1974)
- 45) W.-S. Lee, J.D. Koola, H.H. Brintzinger,
J. Organomet. Chem. 206, C4 (1981)
- 46) U. Kölle, F. Khouzami, B. Fuss,
Angew. Chem. 94, 132 (1982), Suppl. 1982, 230
- 47) M.L.H. Green, R.B.A. Pardy,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 355
- 48) a. U. Kölle, F. Khouzami,
Angew. Chem. 92, 658 (1980)
b. J.L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J.C. Smart,
J. Am. Chem. Soc. 104, 1882 (1982)
- 49) A. Duff, K. Jonas, W. Rüsseler,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 50) E.O. Fischer, D. Sens, R. Jira,
Z. Naturforsch. 8b, 692 (1953)
- 51) a. K. Cibura, K. Jonas,
unveröffentlichte Ergebnisse
b. S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Gustinì,
Organometallics, im Druck
- 52) R.B.A. Pardy, G.W. Smith, M.E. Vickers,
J. Organomet. Chem. 252, 341 (1983)
- 53) R. Benn, K. Cibura, P. Hoffmann, K. Jonas, A. Rufinska,
Organometallics, im Druck
- 54) E.W. Abel, St. Moorhouse,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1706
- 55) M.E. Rerek, L.-N. Ji, F. Basolo,
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1983, 1208 und zit. Lit.
- 56) a. P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, P. Woodward,
Angew. Chem. 89, 671 (1977)
b. P. Caddy, M. Green, E. O'Brien, L.E. Smart, P. Woodward,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1980, 962
- 57) D. Habermann, K. Jonas,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 58) a. D.M.P. Mingos,
in: Comprehensive Organomet. Chem. Vol.1, 1-88,
Pergamon Press 1982
b. C.A. Tolman,
J. Am. Chem. Soc. 96, 2780 (1974)
- 59) G. Koepe,
Dissertation, voraussichtlich Bochum 1985
- 60) H. Lehmkuhl, W. Leuchte, E. Janssen,
J. Organomet. Chem. 30, 407 (1971)

- 61) R.Mynott,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 62) K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke,
Angew. Chem. 85, 1002 (1973)
- 63) K. Fischer,
Dissertation, Bochum 1973
- 64) H. Nöth, B. Wrackmeyer,
NMR-Spectroscopy of Boron Compounds, Bd.14
NMR, Grundlagen und Fortschritte (11 B-NMR-Spektroskopie),
Springer-Verlag, Heidelberg-Berlin 1978
- 65) C.D. Good, D.M. Ritter,
J. Am. Chem. Soc. 84, 1162 (1962)
- 66) M. Rossi, A. Sacco,
Chem. Comm. 1969, 471 und zit. Lit.
- 67) S. Koda, A. Takenaka, T. Watanabe,
Chem. Comm. 1969, 1293
- 68) G.A. Olah, J.A. Olah, J.J. Svoboda,
Synthesis 1973, 490
- 69) D.A. White,
Organomet. Chem. Rev.(A) 3, 497 (1968)
- 70) a) K.N. Houk,
J. Am. Chem. Soc. 95, 4092 (1973)
b) E.K. von Gustorf, M.C. Henry, D.J. McAdoo,
Liebigs Ann. Chem. 707, 190 (1967)
c) T. Fueno, O. Kajimoto, J. Furukawa,
Bull. Chem. Soc. Jap. 41, 782 (1968)
- 71) E.O. Fischer, H. Werner,
Z. Chem. 2, 174 (1962)
- 72) a. P.W. Jolly, G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel", 1973, Academic Press,
Bd.1, 350
b. H.J. Döhring,
Ingenieurarbeit, Fachhochschule Aachen 1976
- 73) W. Keim,
Dissertation, Aachen 1963
- 74) J. Chatt, L.M. Vallarino, L.M. Venanzi,
J. Chem. Soc. 1957, 3413
- 75) a) P.M. Maitlis, P. Espinet, M.J.H. Russell,
in: Comprehensive Organomet. Chem. Vol.6, 363ff,
Pergamon Press 1982
b) F.R. Hartly,
in: Comprehensive Organomet. Chem. Vol.6, 471ff,
Pergamon Press 1982

- 76) a. H. Schott,
Dissertation, Aachen 1965
b. G. Wilke, H. Schott,
Angew. Chem. 78, 592 (1966)
- 77) J. Chatt, L.M. Venanzi,
J. Chem. Soc. 1957, 4735
- 78) K. Cibura, K. Jonas,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 79) a. A. Sonoda, B.E. Mann, P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1975, 108
b. B.E. Mann, A. Keasey, A. Sonoda, P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 338
- 80) A. Sonoda, P.M. Bailey, P.M. Maitlis,
J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1979, 346
- 81) C. Krüger, K. Jonas, H. Priemer,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 82) a. R. Hoffmann, P. Hofmann,
J. Am. Chem. Soc. 98, 598 (1976) und zit. Lit.
b. J.-R. Hamon, D. Astruc, E. Roman, P. Batail, J.J. Mayerle,
J. Am. Chem. Soc. 103, 2431 (1981)
- 83) H. Bönemann,
Angew. Chem. 85, 1024 (1973) und zit. Lit.
- 84) S. Otsuka, M. Rossi,
J. Chem. Soc. (A) 1968, 2630
- 85) a. G. Wilke,
Chem. Ind. (Japan) 20, 1308 (1967)
b. Ch. Grard,
Dissertation, Bochum 1967
- 86) S. Otsuka, T. Taketomi,
J. Chem. Soc. (A) 1971, 579
- 87) S. Otsuka, T. Taketomi,
J. Chem. Soc. (A) 1971, 583
- 88) S. Otsuka, M. Rossi,
J. Chem. Soc.(A) 1969, 497
- 89) H.C. Brown,
Acc. Chem. Res. 2, 65 (1969)
- 90) K. Jonas,
Angew. Chem. 97, 292 (1985)
- 91) K. Jonas, H. Priemer,
unveröffentlichte Ergebnisse
- 92) E.C. Constable,
Polyhedron 3, 1037 (1984)

- 93) M.I. Bruce,
Angew. Chem. 89, 75 (1977)
- 94) I. Omae,
Chem. Rev. 79, 287 (1979)
- 95) W. Kopp,
Dissertation, Bochum 1970
- 96) J. Müller, B. Mertschenk,
Chem. Ber. 105, 3346 (1972)
- 97) J.F. Cordes,
Chem. Ber. 95, 3084 (1962)
- 98) K. Issleib, A. Tzschach,
Chem. Ber. 92, 1118 (1959)
- 99) K. Issleib, G. Döll,
Chem. Ber. 96, 1544 (1963)
- 100) K. Issleib, A. Brack,
Z. anorg. Chem. 277, 258 (1954)
- 101) von A. Brinkmann modifiziertes Verfahren nach:
W. Wolfsberger, H. Schmidtbaur,
Syn. React. Inorg. Metallorg. Chem. 4, 149 (1974)
- 102) W. Reppe,
Liebigs Ann. Chem. 596, 77 (1955)
- 103) R. Köster, M.A. Grassberger,
Liebigs Ann. Chem. 719, 169 (1968)
- 104) D. Henneberg, B. Weimann, E. Ziegler,
Chromatographia 7, 483 (1974)
- 105) a. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke,
J. Chromat. 99, 63 (1974)
b. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke,
Chromatographia 8, 517 (1975)
c. G. Schomburg, R. Dielmann, H. Husmann,
J. Chromat. 122, 55 (1976)
d. G. Schomburg, H. Husmann, F. Weeke,
Chromatographia 10, 580 (1977)
- 106) C. Krüger,
Angew. Chem. 84, 127 (1972)
- 107) M.L.H. Green, L. Pratt, G. Wilkinson,
J. Chem. Soc. 1959, 3753

LEBENS LAUF

- 07.12.1956 geboren als Sohn der Eheleute Hans und
Luise Cibura, geb. Russ
- 1963-1966 Besuch der Grundschule Kurfürstenstraße in
Mülheim/Ruhr
- 1966-1975 Besuch des naturwissenschaftlichen Gymnasiums
Karl-Ziegler-Schule in Mülheim/Ruhr
- Juni 1975 Reifeprüfung
- Juli 1975 Ableistung des Wehrdienstes
bis
Juni 1977
- WS 1977/78 Aufnahme des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität
Bochum
- SS 1979 Diplom-Vorprüfung
- September 1981 Diplom-Hauptprüfung
- Oktober 1981 Anfertigung einer Diplomarbeit unter der Leitung von
bis Prof. Dr. mult. A. Haas
September 1982
- November 1982 Beginn der Doktorarbeit am Max-Planck-Institut
für Kohlenforschung in Mülheim/Ruhr

